Année 1961

No d' ordre : 129

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

Pierre GANDILHON

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

PREMIERE THESE

ACTION DU CHLOROMETHOXYETHANE SUR QUELQUES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. J. COLONGE, Président

J. CHOPIN
J. DREUX } Membres du Jury

Année 1961 No d' ordre : 129

Thèses

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L' UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

le titre d' **INGENIEUR - DOCTEUR**

par

Pierre GANDILHON

Ingénieur - Chimiste E. S. C. I. L.

Licencié ès Sciences

PREMIERE THESE

ACTION DU CHLOROMETHOXYETHANE SUR QUELQUES HYDROCARBURES ETHYLENIQUES

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 13 Juillet 1961

devant la Commission d' Examen :

MM. J. COLONGE, Président

J. CHOPIN
J. DREUX } Membres du Jury

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, DOEUVRE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA.

Doyen

M. GAUTHIER H.

Assesseur

M. BRACONNIER

Professeurs

MM.	LONGCHAMBON	Minéralogie
	DEJARDIN	Physique générale
	DOUIN	Botanique
	EYRAUD H.	Calcul différentiel et Intégral
	COURTY	Chimie-physique
	PRETTRE	Chimie Industrielle
	KUHNER	Microbiologie et Mycologie
	MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
	PARIS	Chimie minérale
	AUMERAS	Chimie
	COLONGE	Chimie organique
	FLANDRIN	Géologie appliquée
	JANIN	Physique expérimentale
	BERNARD	Physique industrielle
	DUFAY J.	Astronomie
	NIGON	Zoologie expérimentale
	GAUTHIER H.	Géologie
	VIRET	Géologie
	WAUTIER	Zoologie
	CHOPIN	Chimie biologique
	CUEILLERON	Chimie
	BRACONNIER	Mathématiques
	EYRAUD Ch.	Chimie Physique appliquée
	JAFFARD	Méthodes Mathématiques de la Physique
	SARAZIN	Physique nucléaire
	BOIDIN	Botanique

Professeurs sans chaire

MM.	BOUTILLIER	Minéralogie
	MESNARD	Physique
	DREUX	Chimie organique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
	TEICHNER	Chimie industrielle
	GAUME	Physique
	MERLIN	Chimie M.P.C.
	PACHECO	Chimie biologique
	PAVANS de CECCATY	Zoologie

Maîtres de Conférences

MM.	DEPRAZ	Physique nucléaire
	FERON	Mathématiques
	PHILBERT	Physique nucléaire
	BERSILLON	Physiologie végétale S.P.C.N.
	DAVID L.	Géologie
	GAUTHIER J.	Chimie
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
	PERES	Physiologie
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
Mle	MAITROT	Physique
	CHANEL	Psychophysiologie
	ASCH	Physique
	DUFAY M.	Physique
	GINET	Zoologie
	MAURY	Mathématiques
	MICHEL	Minéralogie
Mme	ERICSON	Physique générale.

Maîtres de Conférences adjoints

MM.	PIERRON	Chimie
	LEMONDE	Physique

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Secrétaire Principal

M. BURNET

A MONSIEUR J. COLONGE

DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON

Hommage de profonde et respectueuse gratitude.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550016_0016

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MA FILLE

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué de 1958 à 1961 au laboratoire de Chimie Organique de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON.

Nous ne saurions l'exposer sans exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre respectueux attachement et notre profonde reconnaissance pour le dévouement avec lequel il nous a sans cesse conseillé.

Qu'il nous soit permis également d'adresser nos remerciements à Monsieur le Professeur J. CHOPIN et à Monsieur le Professeur J. DREUX, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nos remerciements vont aussi à la Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC et tout particulièrement à son Directeur Scientifique, Monsieur le Professeur R. PAUL, pour l'aide matérielle qui a permis la réalisation de ce travail.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon, dont l'enseignement et les conseils nous ont été si précieux.

Nous remercions également le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences, ainsi que M. Roche, pour leur collaboration amicale et dévouée.

Que tous nos camarades de laboratoire, enfin, trouvent ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION

Les possibilités offertes par la réaction de PRINS en synthèse organique sont immenses ce qui explique le grand nombre de publications concernant l'action des aldéhydes, en particulier du formaldéhyde et de ses dérivés, sur les composés éthyléniques.

Ainsi, les éthers-oxydes α-halogénés, qui peuvent être considérés comme des dérivés des aldéhydes, s'additionnent sur les doubles liaisons des hydrocarbures éthyléniques en donnant des éthers-oxydes γ-halogénés suivant l'équation :

$$R\text{-}O\text{-}CH_2X + \overset{|}{C}=\overset{|}{C} \longrightarrow R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\overset{|}{C}\text{-}\overset{|}{C}\text{-}X$$

Cette réaction a été largement utilisée en série aliphatique, en particulier sur les diènes conjugués, grâce à la possibilité d'isomérie qu'offrent ces composés.

Nous avons envisagé d'étendre cette action à quelques arylcyclohexènes d'une part et aux hydrocarbures styroléniques d'autre part.

Notre travail comportera les divisions suivantes :

1° - Un exposé bibliographique sur les possibilités offertes par la réaction de PRINS et les résultats obtenus sur les aryloléfines et sur les cyclohexènes.

2° - Une première partie concernant l'action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur quelques arylcyclohexènes.

3° - Une deuxième partie traitant de l'action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur le styrène et sur l' α-méthylstyrène.

BIBLIOGRAPHIE.

Afin de fixer la place de nos recherches par rapport à l'ensemble des travaux concernant la réaction de PRINS, nous allons donner un aperçu des possibilités offertes par cette réaction :

La condensation des aldéhydes sur les oléfines permet d'obtenir les produits suivants :

1 - des alcoyl m-dioxannes

Ces produits sont obtenus quand on condense les aldéhydes et les oléfines en présence de solutions aqueuses d'acides minéraux comme catalyseurs. A côtés de ces formals cycliques, il se forme des glycols-1, 3. Les proportions de ces deux produits peuvent varier suivant la température et la concentration en acide.

2 - des glycols-1, 3

Ces produits se forment surtout avec les oléfines des types :

$$R\text{-}CH{=}CH_2 \qquad \text{et} \qquad R\text{-}CH{=}CH\text{-}R'$$

si l'on opère à une température supérieure à 70°. A plus basse température, on forme de préférence les alcoyl-m-dioxannes. On admet qu'il se forme d'abord le formal cyclique qui, par un chauffage prolongé en présence d'un excès d'oléfine, est transformé progressivement en glycol-1, 3.

3 - des dioléfines conjuguées

On obtient ces composés en condensant les oléfines tertiaires avec le formaldéhyde en présence de solutions d'acide sulfurique dilué à 100-135°.

4 - des alcools non saturés et des esters

Lorsque la condensation des oléfines avec le formaldéhyde est faite en milieu anhydre, en l'absence de catalyseurs acides, on obtient des alcools non saturés. Cette réaction peut se faire soit à basse température en présence

de catalyseurs qui sont des halogénures métalliques, soit par chauffage de l'oléfine et du paraformaldéhyde à 180-240° en l'absence de catalyseur. La synthèse des alcools non saturés a été effectuée sur des oléfines tertiaires.

5 - des diesters de glycols-1,3

Ces produits sont obtenus si la condensation est effectuée à une température inférieure à 50° en présence d'acide organique et d'acide sulfurique concentré comme catalyseur.

6 - des chlorhydrines

Par action d'une solution de formaldéhyde saturée d'acide chlorhydrique sur les oléfines, il y a formation de β-chloroalcools.

7 - des chloro-éthers

Par action des éthers-oxydes α-halogénés sur les oléfines, il se forme des éthers-oxydes δ-halogénés. Nous envisagerons dans un chapitre ultérieur cette action.

Tels sont les principaux produits susceptibles de se former lorsqu'on fait réagir les aldéhydes sur les oléfines, mais dans certaines conditions, la réaction de PRINS peut aussi donner :

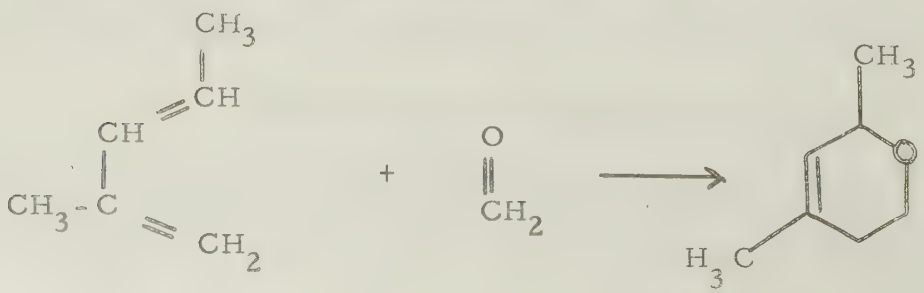
- des cétones - par action des aldéhydes à poids moléculaire élevé sur les oléfines en présence de catalyseurs peroxydiques suivant l'équation :

- des acides gras - à partir d'aldéhydes aliphatiques et d'esters éthyléniques.

- des aldéhydes - à partir de dioléfines. Par exemple avec le butadiène-1,3 :

$$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2\ CH_2O \longrightarrow CHO-(CH_2)_4-CHO$$

- des dihydro- et des tétrahydropyrannes



- des β-lactones à partir des cétènes :

D'une manière générale, lorsqu'on fait réagir un aldéhyde sur une double liaison $\rangle C=C\langle$ il y a d'abord fixation de l'aldéhyde sur un carbone porteur de la double liaison, suivie d'un déplacement de celle-ci, puis éventuellement, d'une autre réaction dépendant de la nature du milieu, telle qu'une hydratation, une acétylation ou l'intervention d'une ou plusieurs autres molécules d'aldéhyde.

Mais les modalités de la réaction de PRINS dépendent aussi du type de l'oléfine utilisée.

Les hydrocarbures éthyléniques ayant fait l'objet de condensations avec les aldéhydes peuvent être classés en :

- oléfines acycliques (mono- ou polyéthyléniques)
- oléfines cycliques
- aryloléfines
- terpènes.

Bien entendu, la chaine hydrocarbonée peut porter en plus de la fonction éthylénique d'autres fonctions.

Nous avons envisagé d'utiliser comme matières premières quelques aryl-cyclohexènes, le styrène et l' α-méthylstyrène, aussi allons-nous citer les principaux travaux effectués sur les aryloléfines d'une part et sur les cyclohexènes d'autre part.

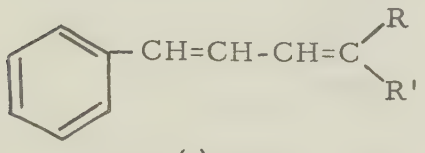
A - CONDENSATION DES ALDEHYDES SUR LES ARYLOLEFINES

1 - STYRENE

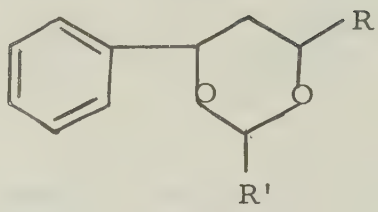
Lorsqu'on fait réagir le styrène sur le formaldéhyde en solution dans l'acide acétique et en présence d'un acide minéral comme catalyseur, il se forme de petites quantités de phényl-4 m-dioxanne, mais surtout le diacétate du phényl-1 propanediol-1, 3.

C'est PRINS (1) (16) qui a étudié le premier l'action du styrène sur le formol. Il faisait par erreur dériver ses produits de condensation du phényl-2 propanediol-1, 3. Plus tard, FOURNEAU, BENOIT et FIRMENICH (2) prouvèrent la structure correcte. EMERSON (3) a étudié la condensation du styrène avec plusieurs aldéhydes : acétaldéhyde, propionaldéhyde, butyraldéhyde et isobutyraldéhyde. Ces condensations sont toujours effectuées dans l'acide acétique et en présence d'acide sulfurique. Cet auteur a isolé des diènes (I), des dioxannes (II), des acétates de glycols (III) et des huiles à haut

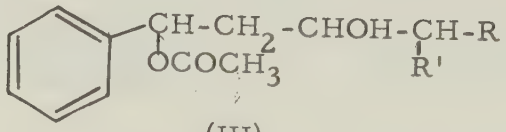
point d'ébullition provenant du dimère du styrène :



(I)



(II)



(III)

SHORTRIDGE (4) a cherché les conditions d'obtention des glycols-1, 3 ou des phényl-4 m-dioxannes en évitant la formation des acétates. Cet auteur a condensé le styrène d'une part sur le "trioxyméthylène" en présence d'acide sulfurique, en utilisant le dioxanne comme solvant, et d'autre part, sur une solution aqueuse de formol à 37 %, toujours en présence d'acide sulfurique. Dans les deux cas, il obtient les phényl-4 m-dioxannes avec des rendements élevés.

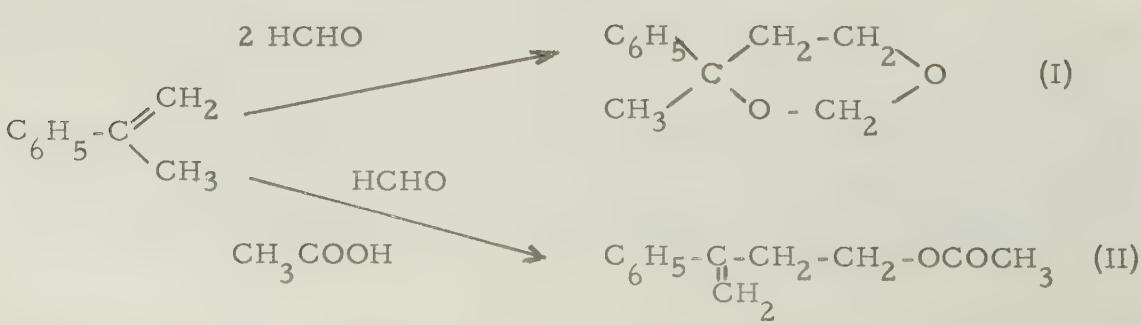
A la même époque, ENGEL (5) a effectué la condensation du styrène sur le formol en milieu hétérogène aqueux en présence d'acide hypochloreux et d'un hydrocarbure inerte pour diluer le milieu réactionnel. Selon SHORTRIDGE ce diluant n'est pas nécessaire.

Enfin, citons le travail de BEETS (6) qui a aussi condensé le styrène sur une solution aqueuse de formol, et celui de COFFMAN (7) qui explique la formation d'acétate de glycol par télomérisation ionique du styrène.

2 - α-METHYLSTYRENE

C'est BAKER (8) qui le premier a fait réagir ce composé sur le "trioxyméthylène" dans l'acide acétique glacial contenant 13 % d'acide sulfurique. Il obtient le phényl-4 méthyl-4 m-dioxanne et le diacétate du phényl-3 butanediol-1, 3 à côté d'une quantité importante de produits à haut point d'ébullition.

PRICE (9) a étudié les conditions de la réaction, en particulier les catalyseurs :



(I)

(II)

- Si la quantité d'acide sulfurique est réduite à 0, 17 %, on obtient les produits I, II et du phényl-2 acétoxy-4 butanol-1 ;

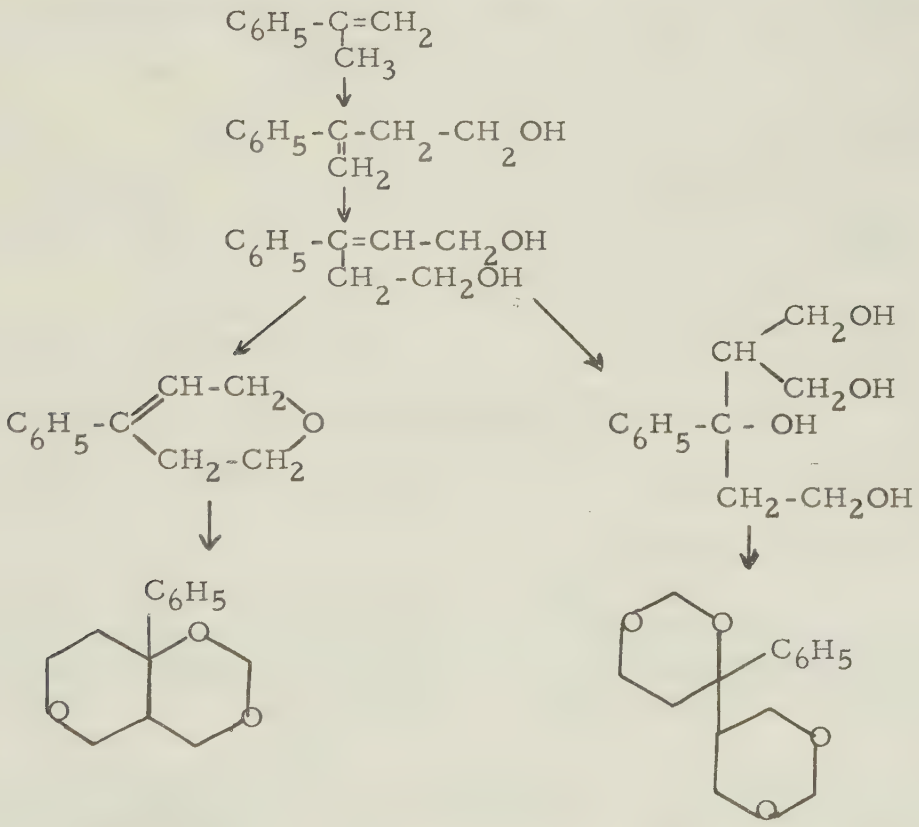
-Sans acide sulfurique, par reflux du produit de condensation avec l'anhydride acétique, on obtient le phényl-2 acétoxy-4 butène-1 (II) ;

- En présence d'acide phosphorique, on obtient le produit (I).

PRICE a aussi étudié l'action du formol sur certains produits dérivés de l' α-méthylstyrène comme le para-tolyl-2 propène-1 et le (dichloro-3', 4' phényl)-2 propène-1 .

EMERSON (10) et BEETS (6) obtiennent aussi le phényl-4 méthyl-4 m-dioxanne en condensant l' α-méthylstyrène sur le formol. Dans cette réaction, EMERSON utilise le dioxanne comme solvant.

BEETS et Van ESSEN (11) ont repris récemment leurs travaux sur l' α-méthylstyrène en utilisant des concentrations en acide plus élevées et en présence d'un grand excès de formol. Il se produit alors des réactions secondaires avec formation de doubles liaisons susceptibles de réagir avec le formol et lorsque cela est possible cyclisation en m-dioxanne ou en cycle tétrahydropyrannique. Voici le schéma des principaux produits obtenus par ces auteurs :



Enfin, BRACE (12) a étudié la condensation thermique sans solvant du formol sur l' α-méthylstyrène. Il obtient un mélange d'alcools et d'esters formiques dont il ne précise pas la structure.

3 - AUTRES COMPOSES

a) Hydrocarbures

D'autres hydrocarbures possédant une double liaison en α d'un noyau aromatique ont été condensés avec les aldéhydes. Citons les travaux d'ENGEL (5) portant sur l'indène ; ceux de BEETS et Van ESSEN (13) sur l'(isopropyl-4' phényl)-1 propène-1 ; ceux de DRUKKER (14) relatifs au phényl-1 propène-1 ; enfin, ceux portant sur le phénylbutadiène (15).

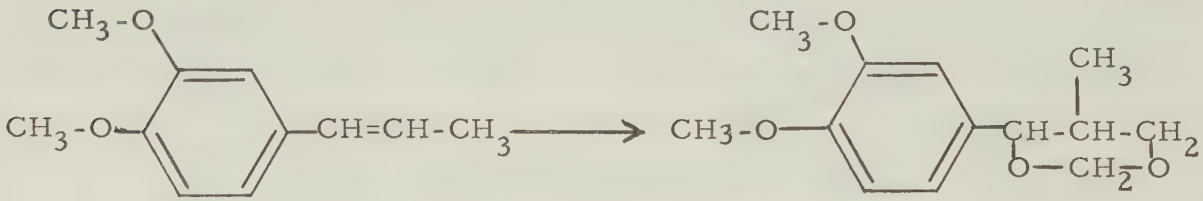
b) Composés oxygénés

Un grand nombre de composés du type aryloléfine contenant de l'oxygène peuvent être obtenus à partir de sources naturelles. Quelques-uns de ces produits ont été condensés avec les aldéhydes.

L'anéthol a été condensé avec le formol par PRINS (16), puis plus récemment par DRUKKER (14). On obtient l'acétal formique du méthyl-2 (méthoxy-4' phényl)-3 propanediol-1, 3.

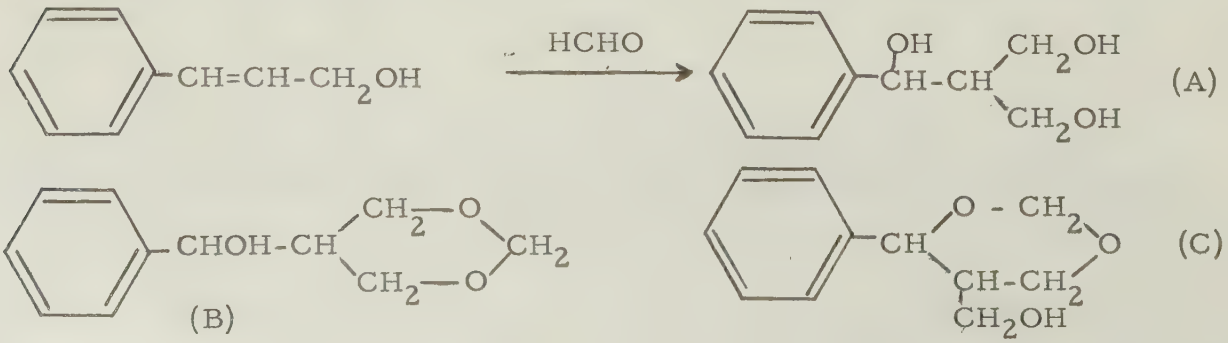
DRUKKER (14) a aussi condensé l'isosafrole(I) et le méthyl-isoeugénol (II) afin d'obtenir les m-dioxannes correspondants :

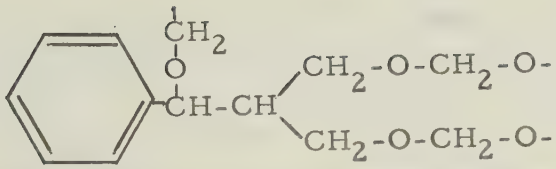
(I)



(II)

BEETS et Van ESSEN (17) ont condensé le formol sur l'alcool cinnamique. Il y a formation d'un triol (A), de deux acétals formiques (B) et (C) dérivant du triol (A) et de polymères ayant la structure (D).



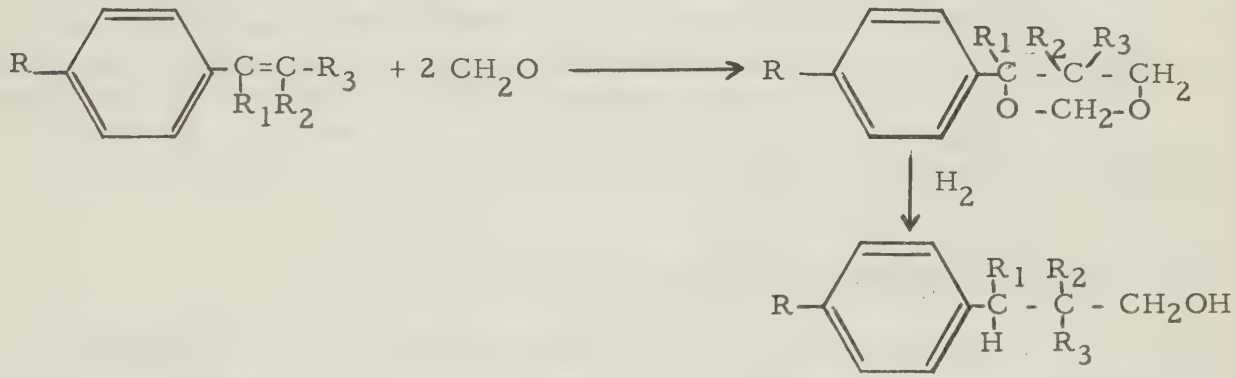


(D)

La condensation du paraformaldéhyde sur l'acide cinnamique a été étudiée par BRUGMAN (18). Il y a formation du phényl-4 carboxy-5 dioxanne-1, 3.

ROBERT (19) a condensé l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur l'acétate de cinnamyle. Il obtient, après déchlorhydratation et saponification du produit de condensation, le phényl-3 éthoxyméthyl-2 propène-2 ol-1.

Nous venons de voir les principaux travaux relatifs aux aryloléfines. La plupart des auteurs ont cherché à obtenir les m-dioxannes. En effet, ces composés peuvent s'hydrogéner facilement pour donner des alcools β-arylaliphatiques. L'ensemble de ces travaux peut être schématisé de la façon suivante :

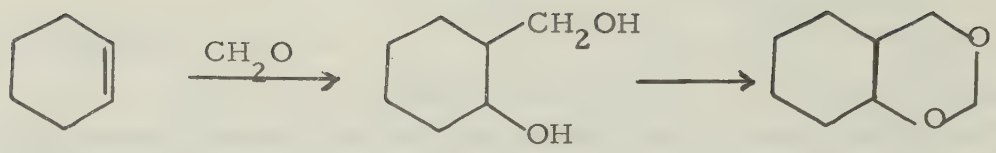


Ainsi, on obtient, à partir :

- du styrène ($R = R_1 = R_2 = R_3 = H$), le phényl-3 propanol-1
- de l' α-méthylstyrène ($R = R_2 = R_3 = H$ et $R_1 = CH_3$), le phényl-3 butanol-1.
- de l'(isopropyl-4' phényl)-1 propène-1 ($R = CH(CH_3)_2$; $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), le méthyl-2 (isopropyl-4' phényl)-3 propanol-1.
- du phényl-1 propène-1 ($R = R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), le méthyl-2 phényl-3 propanol-1.
- de l'anéthol ($R = OCH_3$; $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CH_3$), le méthyl-2 (méthoxy-4' phényl)-3 propanol-1.

B - CONDENSATION DES ALDEHYDES SUR LES CYCLOHEXENES.

Le cyclohexène (20) réagit avec le formaldéhyde à 60-80° en présence d'acide sulfurique à 45-55 %. Il y a formation de cyclopolyméthylènes m-dioxanne.



BRACE (12) a étudié l'action du formol polymérisé en milieu anhydre sur le cyclohexène. Il obtient un mélange d'alcools et d'esters formiques dont il ne précise par la structure.

Mme MOUSSERON-CANET (21) a condensé le formol à 30 % sur le méthyl-1 cyclohexène-1 en présence d'acide sulfurique. Dans ces conditions, il y a formation de méthyl-1 m-dioxanne-1, 2 cyclohexane, de méthyl-1 méthylol-2 cyclohexanol-1 à côté d'un peu de méthyl-1 cyclohexane. L'action du "trioxyméthylène" en présence d'acide acétique et d'acide sulfurique donne l'acétate du méthyl-1 méthylol-2 cyclohexène-1 et le diacétate du méthyl-1 méthylol-2 cyclohexanol-1. Enfin, le "trioxyméthylène" en présence de chlorure stannique et d'acide sulfurique donne le méthyl-1 méthylol-2 cyclohexène-1.

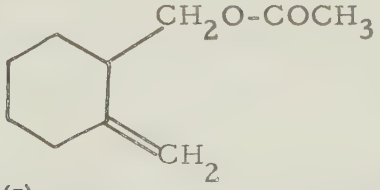
BLOMQUIST et ses collaborateurs (22) (23) ont étudié récemment d'une façon approfondie la condensation du formol sur le cyclohexène et sur le méthyl-1 cyclohexène-1.

1 - Condensation thermique

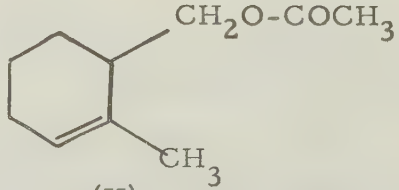
Les condensations avec le paraformaldéhyde ont été effectuées, d'une part en présence de solvant (acide acétique - anhydride acétique), d'autre part, sans solvant, à une température variant entre 160 et 180°. Les principaux produits obtenus sont des alcools primaires non saturés ou leurs acétates, dans lesquels la double liaison occupe une position adjacente à celle de l'oléfine cyclique de départ.

- La condensation du cyclohexène à 180° en présence d'acide et d'anhydride acétique donne l'acétate du méthylol-1 cyclohexène-2 avec un rendement de 9 % pour une durée de chauffage de 86 heures alors que 70 % du cyclohexène engagé sont récupérés.

- La condensation du méthyl-1 cyclohexène-1 à 165° en présence d'acide et d'anhydride acétique donne un mélange inséparable en quantités sensiblement égales des produits (I) et (II) :



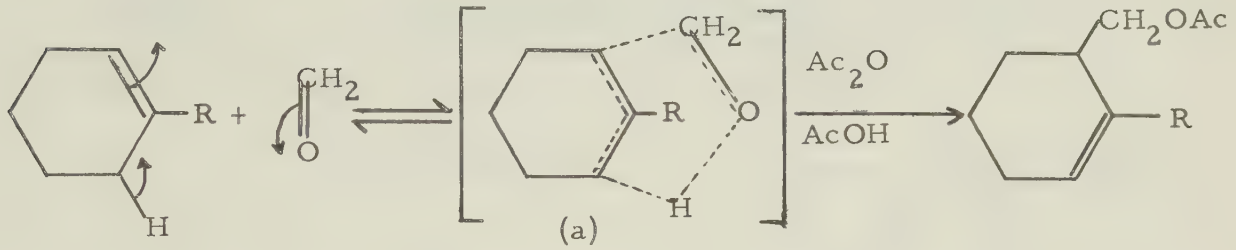
(I)



(II)

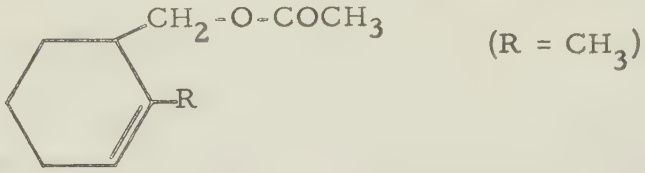
Cette condensation se fait avec un rendement de 54 %.

- Les résultats de ces condensations thermiques du formaldéhyde avec les oléfines cycliques peuvent s'expliquer par un mécanisme faisant intervenir un cycle plan à six chainons comme état intermédiaire (23) (24). A cause de sa symétrie, le cyclohexène ne peut conduire qu'à un seul état intermédiaire : (a) où (R = H) :

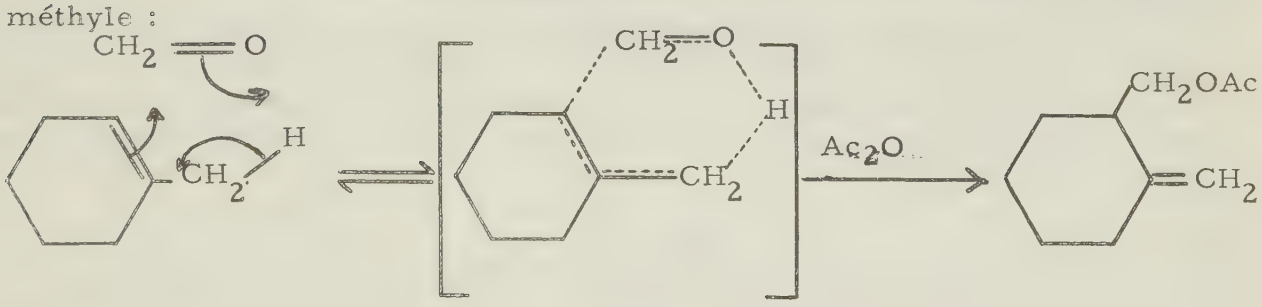


alors que pour le méthyl-1 cyclohexène-1 , il peut se former deux états intermédiaires :

- un analogue à celui du cyclohexène et qui donne :



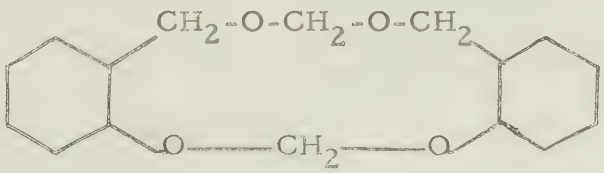
- l'autre faisant intervenir un hydrogène du groupement méthyle :



2 - Condensation en présence d'acides minéraux -

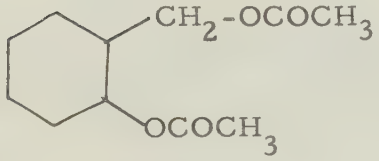
Avant BLOMQUIST, différents auteurs (25) (26) ont étudié l'action du formol sur le cyclohexène en milieu acétique avec l'acide sulfurique comme catallyseur .

MATTI (27) obtenait du méthylol-1 cyclohexanol-2 et un produit auquel il attribuait la structure :

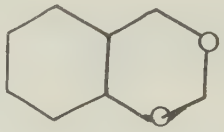


OLSEN et Coll. (28) ont isolé au cours de cette condensation plusieurs produits, en particulier :

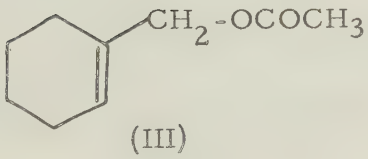
- le diacétate de l'hydroxyméthyl-2 cyclohexanol-1 (I)
- le tétraméthylène-4, 5 dioxanne-1, 3 (II)
- l'acétate de l'hydroxyméthylcyclohexène (III)
- le tétraméthylène-3, 4 dihydrofuranne-2, 5 (IV)



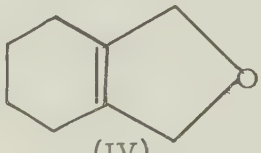
(I)



(II)



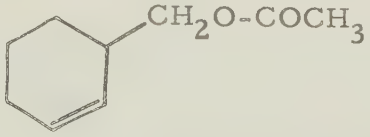
(III)



(IV)

BLOMQUIST et WOLINSKY (22) ont effectué une étude sur la condensation paraformaldéhyde-cyclohexène, en élucidant non-seulement la structure des produits formés mais aussi leur stéréochimie.

En effectuant la condensation dans l'acide acétique glacial en présence d'acide sulfurique à 50-70°, ces auteurs obtiennent surtout l'isomère trans du diacétate (I) et le dioxanne (II) ; à côté de ces produits, il se forme une petite quantité de l'acétate (V) et de l'oxo-3 bicyclo-[3, 3, 1] nonanol-9 sous forme d'acétate (VI) :



V (Va : alcool)

VI (VIa : alcool)

Si la condensation est suivie d'une méthanolyse, BLOMQUIST et WOLINSKY isolent l'isomère trans du glycol (I), avec de petites quantités de :

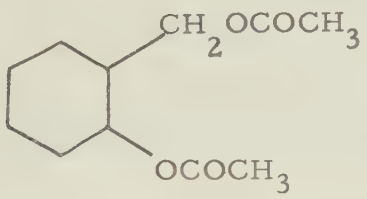
- cis-oxo-3 bicyclo-[4, 3, 0] nonène (VII)
- cyclohexènyl-2 méthanol (Va)
- oxo-3 bicyclo-[3, 3, 1] nonanol-9 (VIa)

(VII)

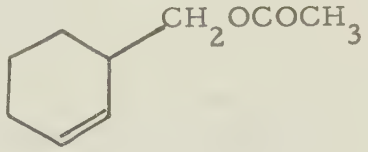
Donc dans cette condensation formaldéhyde-cyclohexène, il y a addition stéréospécifique trans . Différents auteurs ont étudié le mécanisme de cette réaction (22) (23) (24) (29) (30).

Certains dérivés du formol ont été condensés sur le cyclohexène.

ROBERT (19) a étudié l'action du diacétate de méthylène sur le cyclohexène. Il obtient le diacétate de méthylol-2 cyclohexyl-1 (A), à côté de petites quantités de l'acétate de méthylol-1 cyclohexènyl-2 (B) :



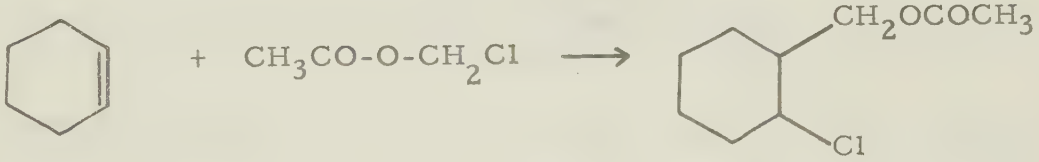
(A)



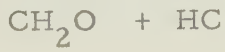
(B)

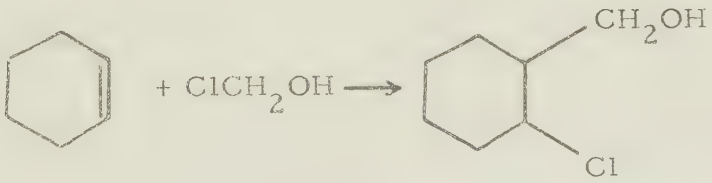
Le composé (A) a la configuration trans.

NENITZESCU et PRZEMETZKY (25) d'une part et ROBERT (19) de l'autre ont condensé l'acétate de chlorométhyle sur le cyclohexène en milieu sulfocarbonique. Ces auteurs obtiennent l'acétate de méthylol-2 chloro-1 cyclohexyle.



L'action d'une solution de formaldéhyde saturée d'acide chlorhydrique donne sur le cyclohexène une chlorhydrine (25). La réaction se produit apparemment par formation d'un alcool chlorométhylique instable qui s'additionne sur le cyclohexène.





Nous venons de voir les principaux travaux effectués sur les aryl-oléfines et sur les cyclohexènes. Dans la plupart des cas, il y a formation de plusieurs composés dont la séparation est difficile surtout lors de la condensation thermique du formaldéhyde.

Nous avons envisagé d'étudier l'action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur quelques arylcyclohexènes d'une part, à savoir :

- le phényl-1 cyclohexène-1
- le paratolyl-1 cyclohexène-1
- l'orthotolyl-1 cyclohexène-1
- le méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1

et sur le styrène et l' α-méthylstyrène d'autre part.

Puis nous avons envisagé le passage aux alcools primaires β-aryliques correspondants.

Notre travail comprendra deux parties :

A - CONDENSATION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE et de CHLOROMETHYLE SUR LES ARYLCYCLOHEXENES.

Chapitre I - Obtention des matières premières.

Chapitre II - Condensation de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les arylcyclohexènes.

Chapitre III - Passage aux alcools β-arylhexahydrobenzyliques.

Chapitre IV - Etude de la déshydratation de ces alcools.

B - CONDENSATION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE et de CHLOROMETHYLE SUR LES HYDROCARBURES STYROLENIQUES.

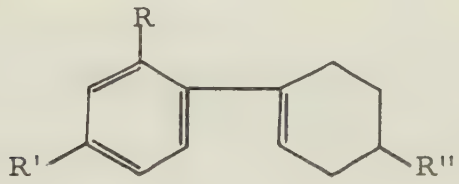
PREMIERE PARTIE

CONDENSATION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE ET DE CHLOROMETHYLE SUR LES ARYLCYCLOHEXENES.

CHAPITRE I

PREPARATION DES ARYLCYCLOHEXENES.

Nous avons préparé des composés du type :



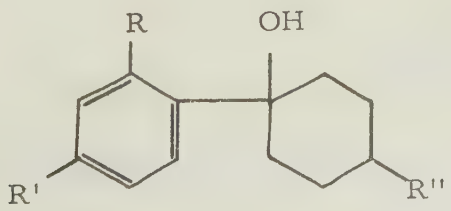
1° - Le phényl-1 cyclohexène-1 ou tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle :
(R = R' = R'' = H)

2° - Le paratolyl-1 cyclohexène-1 ou méthyl-4' tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle :
(R = R'' = H et R' = CH_3)

3° - L'orthotolyl-1 cyclohexène-1 ou méthyl-2' tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle :
(R' = R'' = H et R = CH_3)

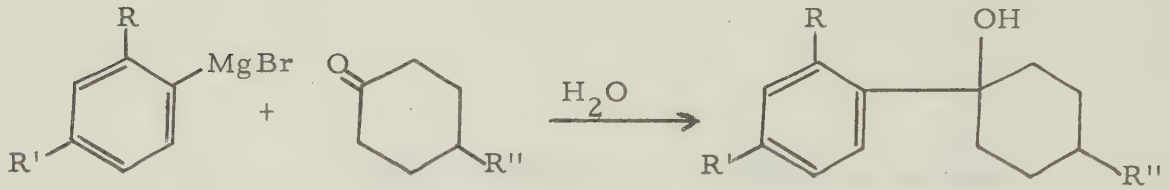
4° - Le phényl-1 méthyl-4 cyclohexène-1 ou méthyl-4 tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle :
(R = R' = H et R'' = CH_3)

Ces composés ont été obtenus par déshydratation des arylcyclohexanols correspondants :



A - OBTENTION DES ARYLCYCLOHEXANOLS

Ces composés sont obtenus très facilement par action du magnésien d'un bromure aromatique sur une cyclohexanone suivant le schéma réactionnel :



Le magnésien est préparé par la méthode habituelle à partir de deux molécules de magnésium et de 2, 1 molécules (excès de 5 %) de bromure aromatique. La cyclohexanone (1, 9 mole : défaut de 5 %) est ajoutée en refroidissant par un bain glace-sel. La réaction est terminée par un chauffage à reflux de 30 minutes environ.

1 - Matières premières

a) halogénures aromatiques :

- bromobenzène
- parabromotoluène
- orthobromotoluène : ce composé a été obtenu avec un rendement de 45 % par diazotation de l'orthotoluidine commerciale en solution dans l'acide bromhydrique à 40 % et décomposition du bromure de diazonium correspondant par la poudre de cuivre.

b) cétones cyclaniques :

- cyclohexanone
- paraméthylcyclohexanone : ce composé a été préparé avec un rendement de 86 % par oxydation sulfochromique du paraméthylcyclohexanol suivant la méthode de PEZOLD et SHRINER (31).

2 - Résultats

I - Phényl-1 cyclohexanol-1
(hexahydro-1, 2, 3, 4, 5, 6 hydroxy-1 biphényle)

Eb/14 = 141-4° ; Rendement : 77 %

II - Paratolyl-1 cyclohexanol-1
(Méthyl-4' hexahydro-1, 2, 3, 4, 5, 6 hydroxy-1 biphényle)
Eb/4 = 110-6°.

Le produit ainsi obtenu n'est pas pur. Il contient du bitolyle que nous n'avons pas cherché à séparer ; cette séparation s'effectuant très facilement après déshydratation. (Les points d'ébullition sont alors différents).
Rendement : 80 %.

III - Orthotolyl-1 cyclohexanol-1
(Méthyl-2' hexahydro-1, 2, 3, 4, 5, 6 hydroxy-1 biphényle).
Eb/12 = 150-5°; Rendement : 71 %.

IV - Méthyl-4 phényl-1 cyclohexanol-1
(Méthyl-4 hexahydro-1, 2, 3, 4, 5, 6 hydroxy-1 biphényle).
Eb/13 = 140-7°.
Ce produit se déshydrate légèrement à la distillation :
Rendement : 80 %.

B - OBTENTION DES ARYLCYCLOHEXENES

De nombreux agents de déshydratation des arylcyclohexanols tertiaires ont été utilisés. Signalons l'anhydride acétique, l'isocyanate de phényle (32 b-c), la ponce sulfurique (33), le chlorure de zinc à 180° (34), l'acide formique concentré (35).

Nous avons effectué la déshydratation des alcools tertiaires précédents par l'acide oxalique. Nous avons opéré, soit sur l'alcool tertiaire distillé, soit directement sur le résidu de l'évaporation de l'éther après hydrolyse de l'alcoolate magnésien mixte, lavages et séchage de la couche éthérée.

Nous avons suivi le mode opératoire suivant : dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on place l'alcool tertiaire avec le dixième de son poids d'acide oxalique. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 heures. Après refroidissement, on ajoute de l'éther et de l'eau pour dissoudre l'acide oxalique. La phase éthérée est décantée, lavée à l'eau puis avec une solution de bicarbonate de sodium, enfin à l'eau jusqu'à neutralité. Elle est séchée sur carbonate de potassium. L'éther est chassé et l'arylcyclohexène est distillé sous vide.

I - Phényl-1 cyclohexène-1
(Tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle)
Eb/18 = 126-9° (Litt. Eb/20 = 133°) (32)
Rendement = 91 %.

II - Paratolyl-1 cyclohexène-1
(Méthyl-4' tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle)
Eb/12 = 130-4° (Litt. Eb/20 = 142°) (32)
Rendement : 90 %

III - Orthotolyl-1 cyclohexène-1
(Méthyl-2' tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle)
Eb/3 = 92-8° (Litt. Eb/1 = 75°) (36)
Rendement : 82 %

IV - Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1
(Méthyl-4 tétrahydro-3, 4, 5, 6 biphényle)
Eb/13 = 125-8° (Litt. Eb/29 = 147°) (37)
Rendement : 90 %

CHAPITRE II

CONDENSATION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE ET DE CHLOROMETHYLE SUR LES ARYLCYCLOHEXENES

I - PARTIE THEORIQUE.

Le premier éther-chlorométhylique connu est dû à FRIEDEL (38) qui le prépara en 1877 par action du chlore gazeux sur l'oxyde de méthyle en présence de lumière solaire :

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}Cl + HCl$$

FRIEDEL nota ensuite la forte réactivité de l'atome de chlore de cet éther-oxyde ce qui l'apparente aux autres composés à halogène mobile dont l'emploi présente un si grand intérêt en chimie organique.

Mais cette réaction de préparation des éthers-oxydes α-halogénés est brutale et, bien que reprise en 1888, par KLEBER (39), elle ne semble pas avoir été généralisée par la suite.

La préparation des éthers-oxydes chlorés par action de l'acide chlorhydrique sur le mélange de formaldéhyde et d'alcool s'est révélée depuis beaucoup plus pratique.

Ces éthers ont fait l'objet d'un nombre de travaux assez importants. La réaction qui nous intéresse est l'addition de ces corps aux composés éthyléniques avec formation d'éthers-oxydes β-chlorés. Cette réaction a été effectuée le plus souvent avec un éther-chlorométhylique :

$$R\text{-}OCH_2Cl + -\overset{|}{C} = \overset{|}{C}- \longrightarrow R\text{-}OCH_2\text{-}\overset{|}{C} - \overset{|}{C} - Cl$$

elle s'apparente à la réaction classique d'addition d'un halogénure d'alcoyle ou d'acyle sur une double liaison. Elle a été effectuée par plusieurs auteurs généralement en présence de catalyseurs comme des halogénures métalliques

acides de Lewis ($BiCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_4$, $HgCl_2$, $AlCl_3$ etc ....) avec ou sans solvant.

Résumons les principaux travaux publiés sur ce sujet en les classant suivant la constitution des composés non saturés utilisés .

1 - Addition à des hydrocarbures monoéthyléniques

Dans ce cas la réaction d'addition conduit à des éthers-oxydes α-chlorés par fixation de l'atome de chlore et du groupement $R-OCH_2$ sur l'un et l'autre carbone de la double liaison.

SCOTT (40) dans un Brevet de la E.I. Du Pont de Nemours a signalé en 1935 avoir obtenu le méthoxy-1 chloro-3 butane en condensant l'oxyde de méthyle monochloré sur le propène en présence de $BiCl_3$. Il signale obtenir comme sous-produit l'éther de méthyle et d'heptyle. Il effectue la même addition sur le pentène à une température inférieure à 30° en présence de $ZnCl_2$ et sur l'éthylène à 80° et sous pression. En condensant l'éther de dichlorométhyle sur le propène en présence de $ZnCl_2$, il obtient le dichlorodibutyléther.

STRAUS (41) (42) (43) a effectué des travaux importants sur ces condensations. Il a étudié l'action de l'éther de méthyle et de chlorobenzyle et de l'éther de méthyle et de chlorométhyle sur le cyclohexène, sur l'isobutène, sur le méthyl-2 butène-1 en présence de $HgCl_2$. Avec l'éther-oxyde de méthyle et de chlorométhyle, les condensations se font avec les rendements suivants :

- 60 % avec l'isobutène
- 40 % avec le méthyl-2 butène-1
- 10 % avec le cyclohexène.

Un brevet de la Société ALAIS, FROGES et CAMARQUE (44) mentionne l'addition de CH_3-OCH_2Cl sur le diisobutène en présence de $ZnCl_2$. MARTIN (45) signale l'utilisation de $TiCl_4$ et $TiBr_4$ comme catalyseur dans ce genre de réaction. PISHNAMAZZADE (46) étudie la condensation d'éthers chlorométhylés ou bromoéthylés R-O-CHX-R' sur les hydrocarbures du type $CH_2=CH-R''$ et obtient les composés attendus : $R-O-CH(R')-CH_2-CHX-R''$.

2 - Addition à des dienes conjugués

En raison des possibilités d'isomérie qu'elle entraîne, l'addition des éthers chlorométhyliques sur les dienes conjugués a fait l'objet de nombreux travaux. Ainsi l'addition de CH_3-O-CH_2Cl sur le butadiène se fait à la fois sur les carbones 1, 4 et 1, 2 conduisant à un mélange de deux méthoxy-1 chloropentènes :

$$CH_3-O-CH_2Cl + CH_2=CH-CH=CH_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3O-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2Cl \\ CH_3O-CH_2-CH_2-CHCl-CH=CH_2 \end{cases}$$

Dans cette réaction, STRAUS et THIEL (41) ont obtenu de plus ou moins bons rendements suivant le catalyseur utilisé :

- 70 % avec $ZnCl_2$ ou $SnCl_4$
- 26 % avec $SbCl_5$
- médiocre avec $HgCl_2$

Ce dernier catalyseur a été utilisé dans un brevet de L'I.G. FARBEN en 1935 pour la condensation de l'éther de méthyle et de chlorobenzyle sur le butadiène (47).

STRAUS (43) a aussi étudié la condensation de l'éther-oxyde de méthyle et de chlorobenzyle et de l'éther-oxyde de méthyle et de chlorométhyle sur le dihydro- 1, 2 benzène. Cet auteur (48) a fait également réagir le butadiène et le dihydrobenzène sur des mélanges d'aldéhydes, d'alcools et d'acides halogénés. Il y a alors formation intermédiaire de l'éther-oxyde α-halogéné.

EMERSON et Coll. (49) ont montré que la condensation du butadiène sur les éthers-oxydes α-halogénés est générale. Ces auteurs ont fait réagir douze de ces éthers-oxydes en présence de $ZnCl_2$ avec des rendements allant de 61 à 86 %. Dans chaque cas, ils ont obtenu un mélange d'alcoxy-5 chloro-3 alcène-1 et d'alcoxy-5 chloro-1 alcène-2. Les isomères ont pu être séparés par distillation sous pression réduite.

Etudiant différents cas de transposition allylique PUDOVIK (50) a décrit plusieurs condensations d'éthers chlorométhyliques ou d'éthers α-chlorés sur le butadiène suivant le procédé de STRAUS et THIEL.

AMUNDSEN et BRILL (51) en vue de préparer des diamines ont condensé CH_3-OCH_2Cl sur le butadiène-1, 3.

Enfin, HURD (52) a condensé l'éther-oxyde d'allyle et de chlorométhyle sur le butadiène en solution sulfocarbonique et en présence de $ZnCl_2$ à froid. Le produit obtenu, avec un rendement de 33 %, serait l'allyloxy-5 chloro-1 pentène-2.

3° - Addition à d'autres composés

DYKSTRA (53) a condensé l'oxyde de méthyle monochloré sur le vinylacétylène. L'opération a été conduite en ajoutant à froid du chlorure de bismuth à une solution éthérée de vinylacétylène et d'éther chloré. L'addition se fait sur les carbones 1 et 4 avec formation d'un dérivé allénique (I) qui se transforme, sous l'action du chlorure de bismuth, en diène conjugué (II) :

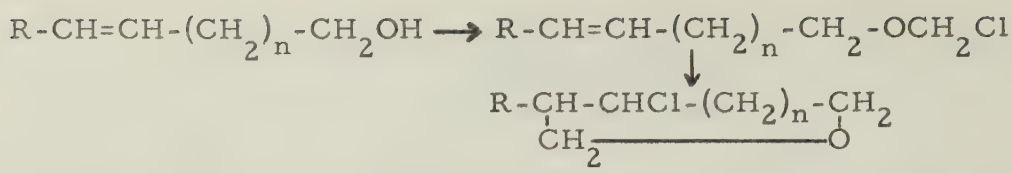
$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2Cl + HC\equiv C\text{-}CH=CH_2 \longrightarrow CH_3O\text{-}CH_2\text{-}CH=C=CH\text{-}CH_2Cl \quad (I)$$

$$\downarrow$$

$$CH_3O\text{-}CH_2\text{-}CH=CCl\text{-}CH=CH_2 \quad (II)$$

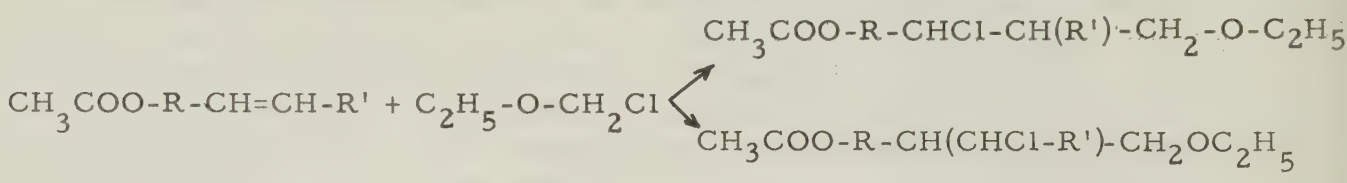
Cet auteur a aussi condensé sur le vinylacétylène C_2H_5-O-CHCl-CH_3 et C_4H_9-O-CHCl-CH_3

Les éthers chlorés éthyléniques peuvent présenter une condensation particulière intramoléculaire permettant d'obtenir des hétérocycles oxygénés selon le schéma :



Ce travail a été effectué par BOISDE (54) qui, en chlorométhylant les butène-3 ol-1, pentène-1 ol-4, hexène-3 ol-1, obtient avec des rendements de 50 à 80 %, le chloro-4 tétrahydropyranne, le méthyl-2 chloro-4 tétrahydropyranne et l'éthyl-3 chloro-4 tétrahydropyranne.

ROBERT (19) a condensé l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les acétates d'alcools éthyléniques en présence de chlorure de zinc :



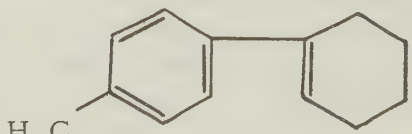
Cette réaction a été appliquée aux acétates d'undécényle, d'allyle, de cinnamyle et de citronnellyle.

Enfin, l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle a été condensé sur les esters d'acides éthyléniques. Cette réaction a été effectuée en présence de $ZnCl_2$ sur l'undécylénate d'éthyle d'une part et sur l'allylmalonate d'autre part. (19)

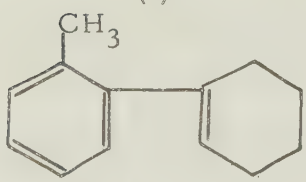
Nous voyons donc que les travaux concernant l'action des éthers-oxydes α-halogénés sur les aryloléfines et sur les cyclohexènes sont peu nombreux. Dans la série des aryloléfines seul ROBERT a condensé C_2H_5-O-CH_2Cl sur l'acétate de cinnamyle et dans la série des cyclohexènes seul STRAUS a condensé CH_3-O-CHCl-C_6H_5 et CH_3-O-CH_2Cl sur le cyclohexène avec un rendement faible comme nous l'avons vu.

Pour notre part, nous avons condensé C_2H_5-O-CH_2Cl sur le phényl-1 cyclohexène-1 (I), sur le paratolyl-1 cyclohexène-1 (II), sur l'orthotolyl-1 cyclohexène-1 (III) et sur le méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1 (IV) en présence de chlorure de zinc.

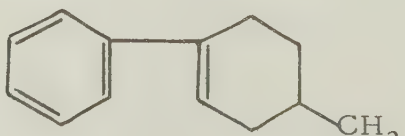
(I)



(II)



(III)

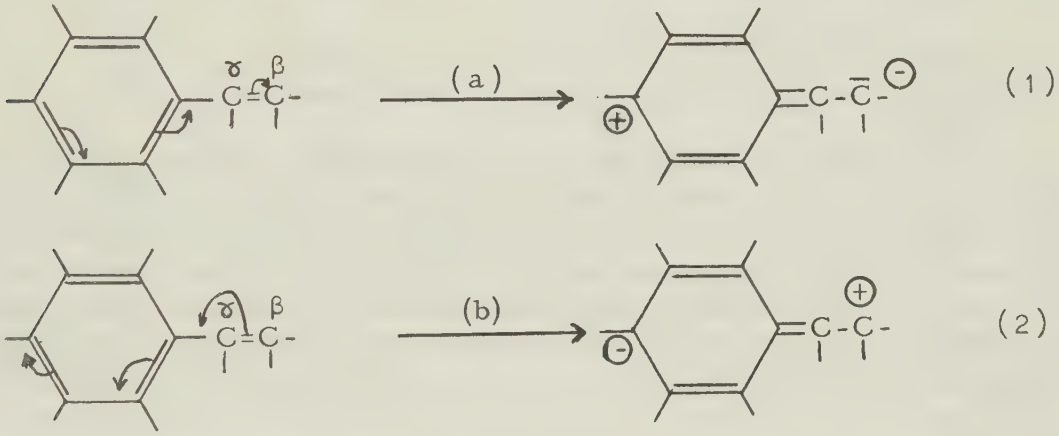


(IV)

Pour ces quatre composés, nous avons dans le noyau du cyclohexène une double liaison inégalement substituée que l'on peut représenter de la façon simplifiée suivante :

$$Ar\text{-}\overset{\gamma}{C}=\overset{\beta}{C}\text{-}H$$

Etudions le mécanisme de l'action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur cette double liaison. Cette liaison éthylénique est très sensible aux attaques électrophiles, mais la conjugaison avec le noyau benzénique diminue la réactivité du fait de la stabilisation apportée par la résonance. L'attaque se produira en β suivant le schéma a). Mais elle peut également intéresser les positions ortho-para suivant le schéma b) le noyau benzénique pouvant, sous l'action du réactif, intervenir aussi bien comme accepteur que comme donneur d'électrons.

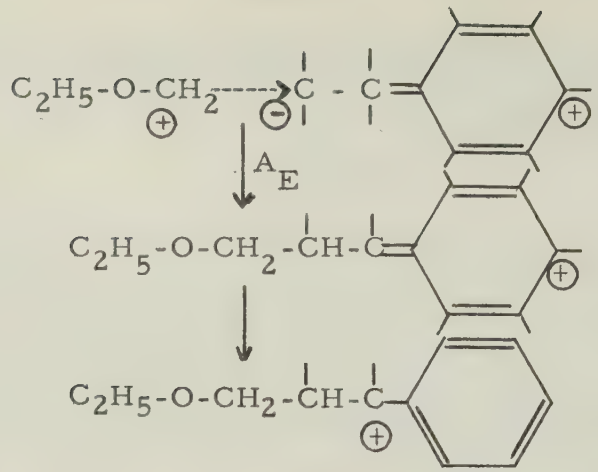


Mais le fait que le carbone β porte un hydrogène permet de prévoir que le mécanisme a) est beaucoup plus probable que le mécanisme b).

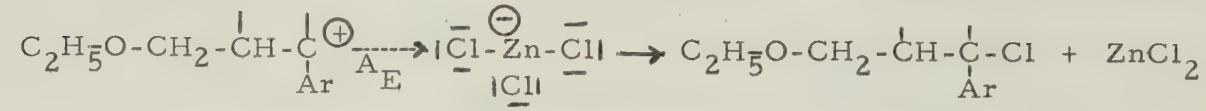
D'autre part, si l'on considére l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle, le carbone compris entre l'oxygène et le chlore est soumis de la part du chlore à un effet inductif -I. Le chlore est lui-même fortement labilisé par l'effet +E de l'atome d'oxygène :

Le chlorure de zinc, acide de Lewis, facilite le départ nucléofuge du chlore, donnant naissance à un carbocation hydrocarboné et à un anion chlorozincique :

Il y a alors attaque électrophile du carbocation sur la double liaison. Cette attaque électrophile est dirigée vers l'atome de carbone dont la densité électronique est la plus forte, c'est à dire vers celui qui porte la charge négative dans la forme limite dipolaire la plus probable. (1)

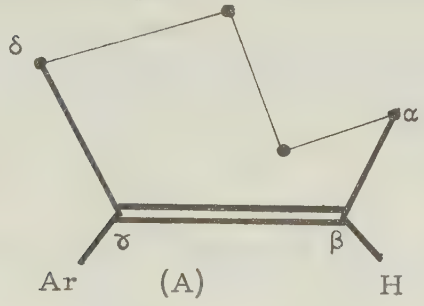


Ce nouveau carbocation ainsi formé attaque le milieu réactionnel permettant la formation d'un composé stable et libérant le chlorure de zinc :

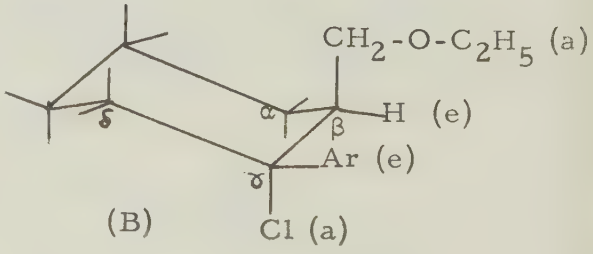


Nous venons de voir comment s'additionnait l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur une liaison éthylénique. Tout revient à fixer le chlore sur le carbone le plus substitué et le groupement éthoxyméthyle sur l'autre carbone. Envisageons maintenant la stéréochimie de cette addition. Nous avons une double attaque électrophile en présence de catalyseur acide ; selon MATHIEU et ALLAIS (55), cette transformation obéit à un mécanisme du type "trans". Cette réaction se fait dans les mêmes conditions que l'action d'un halogénure d'acyle ou d'alcoyle sur une double liaison. D'autre part, de nombreux auteurs (22) (23) (24) (29) (30) ont montré que dans la réaction de PRINS il y avait addition stéréospécifique trans.

Le cyclohexène substitué par un groupement aryle sur le carbone γ a une configuration demi-chaise,* selon le schéma (A) .



(A)



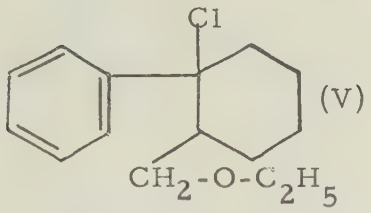
(B)

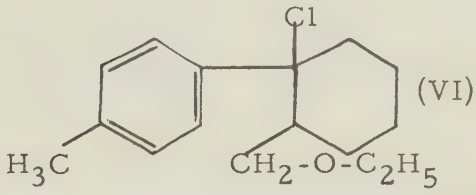
L'addition trans de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur l'arylcyclohexène donne la structure (B).

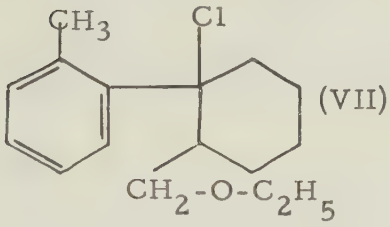
* Nous avons représenté en traits forts les liaisons situées dans le même plan.

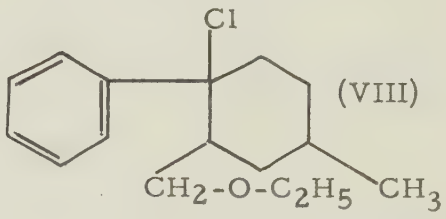
D'autre part, l'appelation des carbones α, β, γ et δ a été choisie pour faciliter l'exposé, mais elle n'est soumise à aucune règle.

Nous devons obtenir les quatre éthers-oxydes ϑ-chlorés : V, VI, VII, VIII :


(V)

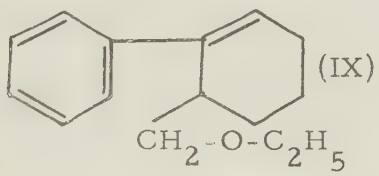

(VI)

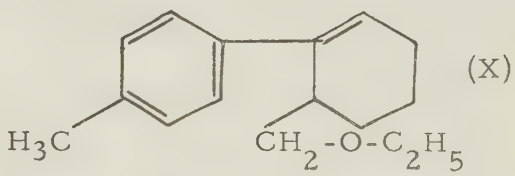

(VII)

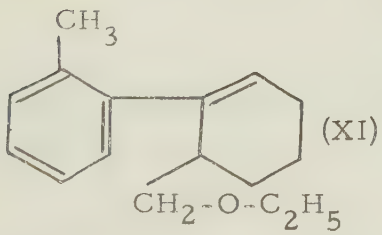

(VIII)

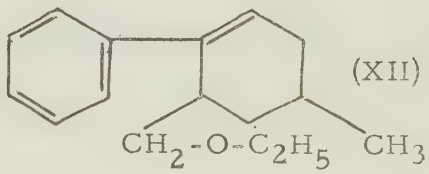
où le chlore et le groupement-CH_2-O-C_2H_5 sont en position trans.

Nous n'avons pas pu isoler ces composés, en effet, la distillation de ces produits s'accompagne d'une importante décomposition avec formation de fumées blanches dues sans doute à un départ d'acide chlorhydrique. D'autre part, pour le composé V, nous avons dosé le chlore dans les différentes fractions obtenues lors de cette distillation et nous avons trouvé des pourcentages inférieurs à ceux attendus. Aussi, avons-nous déchlorhydraté directement les produits de condensation de façon à obtenir soit les éthers-oxydes ϑ-éthyléniques IX, X, XI et XII.

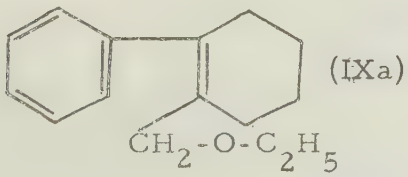

(IX)

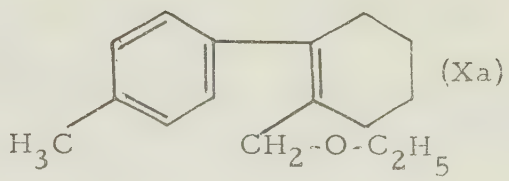

(X)

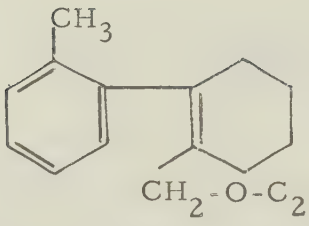

(XI)


(XII)

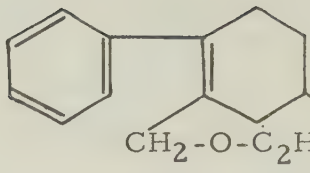
soit les éthers-oxydes β-éthyléniques IXa, Xa, XIa et XIIa.


(IXa)


(Xa)

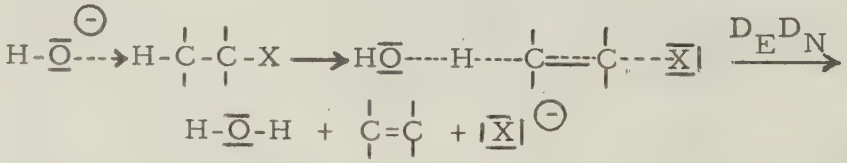


(XIa)

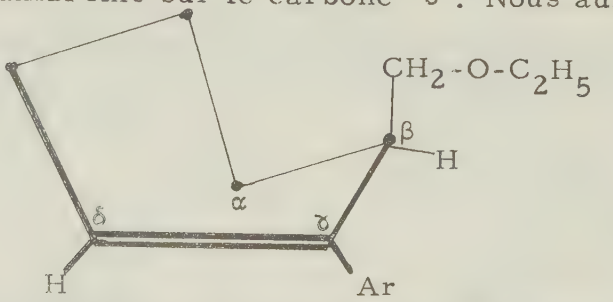


(XIIa)

Toujours selon MATHIEU et ALLAIS (55), la réaction de déchlorhydratation est du type $D_E D_N$; c'est à dire un départ électrofuge d'un proton sous l'action de la base, suivi d'un départ nucléofuge de l'halogène, la transformation s'opérant par un processus continu et obéissant à une cinétique du 2ème ordre :

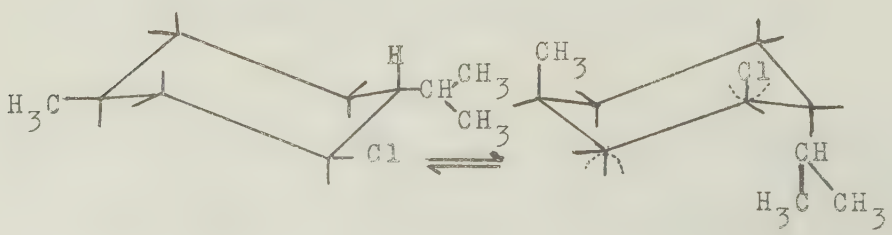


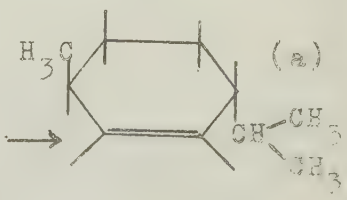
Lorsque n'intervient pas l'influence décisive d'une fonction activante, le sens de l'élimination dépend plus de la stabilité de la double liaison formée que de l'attaque primaire de la structure ; la configuration éthylénique obtenue est alors celle qui présente le maximum d'hyperconjugaisons c'est à dire la plus substituée selon la règle de Saytzeff. Dans ces conditions, nous devons obtenir les éthers-oxydes β-éthyléniques IXa, Xa, XIa et XIIa. Mais nous voyons sur la formule (B) que pour obtenir les éthers-oxydes β-éthyléniques le départ d'acide chlorhydrique doit se faire entre le chlore fixé sur le carbone γ et l'hydrogène fixé sur le carbone β, ce qui est impossible, ces deux substituants étant en position cis. L'élimination d'acide chlorhydrique se fera donc avec l'hydrogène axial fixé sur le carbone δ. Nous aurons alors la structure (C) :

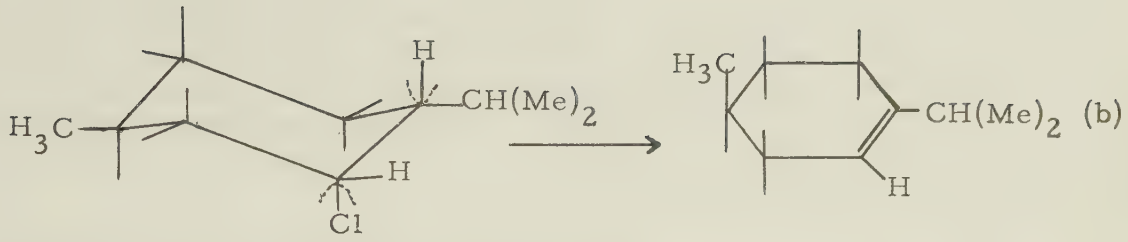


(C)

Nous pouvons rapprocher cette déchlorhydratation de celle du chlorure de menthyle qui donne le menthène-2, (a), tandis que le chlorure de néomenthyle donne le menthène-3 (b) :







En conclusion, nous pensons que la déchlorhydratation des composés V , VI, VII et VIII donne les éthers-oxydes ϑ-éthyléniques IX, X, XI et XII.

Plusieurs auteurs ont effectué la déshydrohalogénation d'éthers-oxydes ϑ-halogénés obtenus par condensation des éthers-oxydes α-halogénés sur les oléfines.

Ainsi EMERSON (49) utilise le carbonate de sodium en solution aqueuse bouillante. Il obtient des éthoxy-alcools éthyléniques avec des rendements allant de 52 à 91 % dans le cas de la condensation sur la butadiène avec transposition allylique pour le composé :

$$R'\text{-}\underset{\underset{OR}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH=CH_2$$

par réarrangement du carbocation :

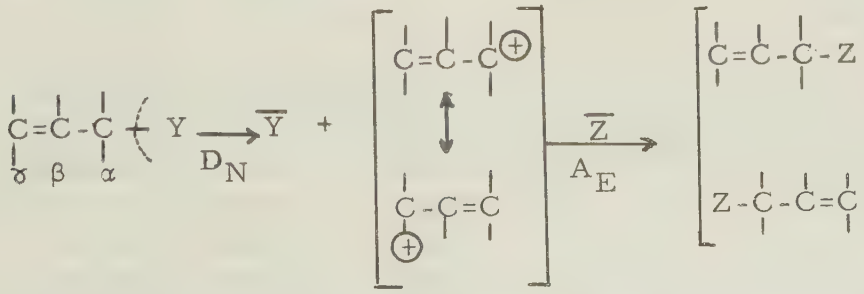
$$R\text{-}\overset{\oplus}{C}H\text{-}CH=CH_2 \rightleftharpoons R\text{-}CH=CH\text{-}\overset{\oplus}{C}H_2$$

Ceci, avant l'addition de l'ion hydroxyle, car à la température utilisée (100°), ni les halogènures, ni les alcools ne s'isomérisent seuls :

$$R\text{-}CHCl\text{-}CH=CH_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} \underset{\downarrow OH^{\ominus}}{\overset{\oplus}{R}CH\text{-}CH=CH_2} \rightleftharpoons \underset{\downarrow OH^{\ominus}}{R\text{-}CH=CH\text{-}\overset{\oplus}{C}H_2}$$

$$RCHOH\text{-}CH=CH_2 \qquad R\text{-}CH=CH\text{-}CH_2OH$$

Nous avons donc ici une substitution du type D_NA_E ; le carbocation libéré peut réagir sous deux formes mésomères, déterminant ainsi la formation de mélanges :



Sous l'action de la potasse, les dérivés bromés donnent facilement un éther-oxyde allylique alors que pour les dérivés chlorés selon PISHNAMAZ-ZADE (46) la potasse et le carbonate de calcium sont sans action.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A - CONDITIONS ET MODE OPERATOIRE DE LA CONDENSATION ET DE LA DECHLORHYDRATATION.

1° - Conditions générales de la condensation

Ces conditions ont été particulièrement étudiées dans le cas du phényl-1 cyclohexène-1. Nous avons commencé par effectuer des essais de condensation à une température voisine de 40°. Nous avons constaté qu'il se formait une quantité importante de produits à point d'ébullition élevé et qu'il restait du phényl-1 cyclohexène-1 non condensé. Nos rendements pour les deux opérations condensation et déchlorhydratation étaient faibles (15 %). Nous avons alors diminué la température de condensation pour éviter la formation de composés hautement condensés en carbone et, pour qu'il ne reste pas trop de phényl-1 cyclohexène-1 non condensé, nous avons d'une part, augmenté la durée de la réaction, et d'autre part, opéré en présence d'un excès d'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle.

2° - Mode opératoire de la condensation

La réaction est effectuée dans un ballon de 1 litre à trois tubulures, muni d'un agitateur, d'une gaine thermométrique, d'un réfrigérant ascendant coiffé d'un tube à chlorure de calcium, et d'une boule à brome. On place dans le ballon 1, 33 mole (33 % en excès) d'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle et 10 g de chlorure de zinc anhydre et pulvérisé. Le ballon est refroidi par un bain glace-sel. La température de condensation ainsi que toutes modifications du mode opératoire seront indiquées dans chaque cas. On coule goutte à goutte l'arylcyclohexène (1 mole). Le mélange vire progressivement au jaune-clair, puis au jaune orangé et enfin au brun par formation de complexe zincique. L'addition terminée, on maintient un certain temps le mélange réactionnel sous agitation à la température de condensation. Ensuite le catalyseur et l'excès d'éther chloré sont hydrolysés par de l'eau glacée et du bicarbonate de sodium. Le mélange prend une coloration jaune-clair. Après filtration, on ajoute de

l'éther et décante la phase éthérée. La couche aqueuse est extraite deux fois à l'éther. Les différentes couches éthérées réunies sont lavées à l'eau, au bicarbonate de sodium et enfin à l'eau jusqu'à neutralité. On sèche sur sulfate de sodium et chasse le solvant. Le résidu noircit très rapidement, il est soumis tel quel à la déchlorhydratation.

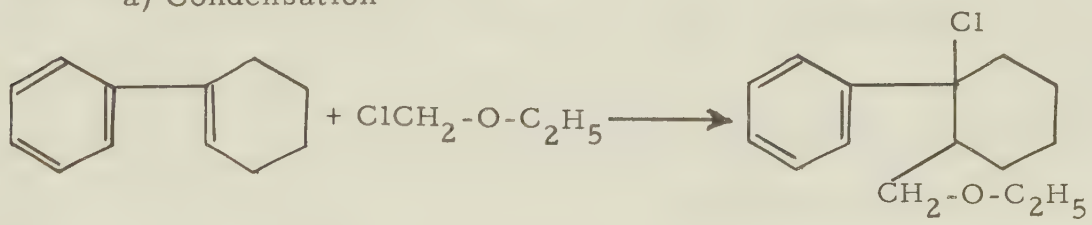
3 - Mode opératoire de la déchlorhydratation

On opère dans un ballon de 1 litre où l'on place le résidu de la condensation (théoriquement 1 mole) et une solution de potasse glycolique à 15 %. Nous avons opéré en présence d'un grand excès de potasse (100 %). Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une durée de 20 à 30 heures. Après un chauffage de 2 à 3 heures, la phase supérieure constituée par le produit de condensation vire du brun-noir au jaune orangé. Le chauffage ultérieur permet une déchlorhydratation totale. Après refroidissement, la phase supérieure est décantée. La phase glycolique est neutralisée par de l'acide sulfurique dilué, filtrée sur buchner et extraite deux fois à l'éther. Les différentes fractions contenant le produit de déchlorhydratation sont réunies, lavées à l'eau, séchées sur carbonate de potassium. Le solvant chassé, le résidu est soumis à plusieurs distillations pour isoler l'éther-oxyde σ -éthylénique à l'état pur.

B - RESULTATS OBTENUS

1 - A partir du phényl-1 cyclohexène-1

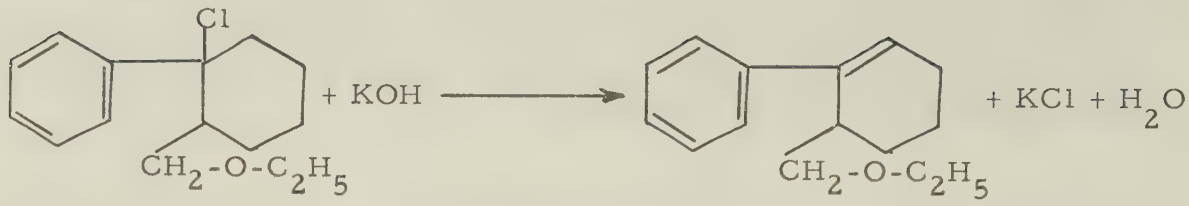
a) Condensation



Réactifs - Ether-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle : 126 g (1, 33 mole)
Phényl-1 cyclohexène-1 : 158 g (1 -)
Chlorure de zinc : 10 g

L'addition du phénylcyclohexène est effectuée à une température inférieure à -4° ; elle dure 1 heure. Cette addition terminée le mélange réactionnel est abandonné pendant 2 heures en maintenant la température inférieure à - 2°.

b) Déchlorhydratation



Le résidu de la condensation est chauffé en présence de potasse glycolique pendant 20 heures.

Après 3 distillations sous 4 mm, on recueille :

1 - au-dessous de 100°	: 2 g
2 - 100-122°	: 20 g
3 - 123-125°	: 116 g
Résidu	: 30 g

La fraction 2- contient du phényl-1 cyclohexène-1 n'ayant pas réagi et de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexène-2

La fraction 3- correspond à l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexène-2

D'où un rendement de 53, 7 % pour les deux opérations.

Ethoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexène-2
ou (Ethoxyméthyl-2 tétrahydro-2, 3, 4, 5 biphényle)

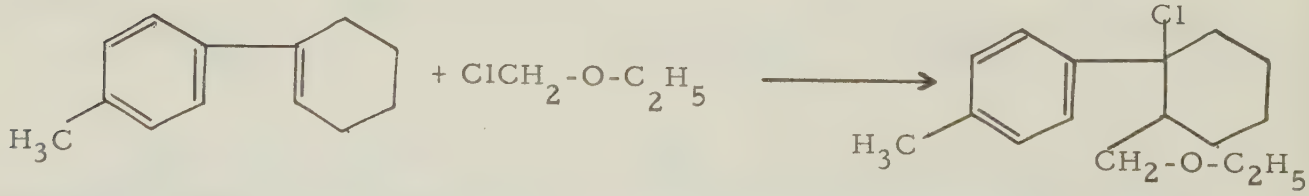
Liquide incolore, mobile ; E_2 = 106-7° ; d_{25}^{25} = 1, 010 ; n_D^{25} = 1, 5370.

R.M. Calc. 66, 84 ; Obs. 66, 98.

Analyse : $C_{15}H_{20}O$, Calc. % : C 83, 28 H 9, 32
Tr. 83, 30 9, 32.

2 - A partir du paratolyl-1 cyclohexène-1

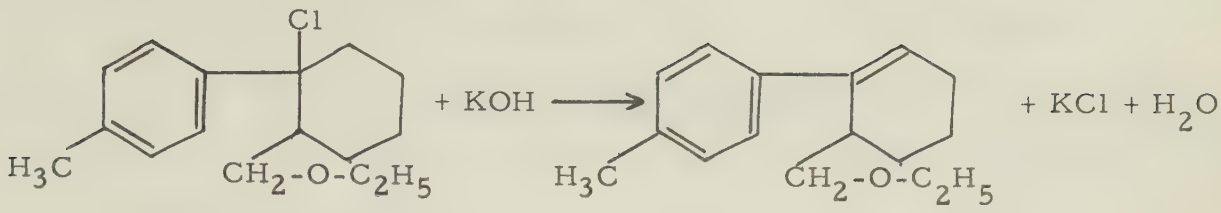
a) Condensation.



Réactifs - Etheroxyde d'éthyle et de chlorométhyle : 126 g (1, 33 mole)
Paratolyl-1 cyclohexène-1 : 172 g (1 mole)
Chlorure de zinc : 10 g

L'addition du paratolyl-1 cyclohexène-1 est effectuée à une température inférieure à -7° ; elle dure deux heures. Cette addition terminée, le mélange réactionnel est abandonné pendant 5 heures en maintenant la température inférieure à -5°.

b) Déchlorhydratation



Le résidu de la condensation est chauffé en présence de potasse glycolique pendant 27 heures.

Après deux distillations sous 3 mm, on recueille :

1 - 92-100° (palier à 96-8°)	: 33 g	$n^{25} = 1,5585$
2 - 100-111°	: 18 g	$n^{25} = 1,5530$
3 - 111-126° (palier à 122-4°)	: 99 g	$n^{25} = 1,5385$.
Résidu	: 20 g	

La fraction 1 - correspond au paratolyl-1 cyclohexène-1 n'ayant pas réagi.

La fraction 3 - correspond à l'éthoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-2.

D'où : Rendement sans recyclage : 43 %
Rendement avec recyclage : 53, 3 %.

Ethoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-2
ou (Ethoxyméthyl-2 méthyl-4'tétrahydro-2, 3, 4, 5 biphényle)

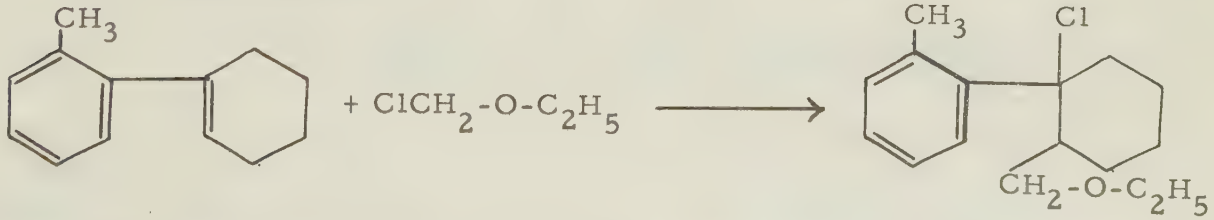
Liquide incolore, mobile ; $E_2 = 120°$; $d_{25}^{25} = 0,988$; $n_D^{25} = 1,5382$.

R.M. Calc. 71, 46 ; Obs. 73, 02.

Analyse : $C_{16}H_{22}O$; Calc. % : C 83, 43 H 9, 63
Tr. 83, 42 9, 56.

3 - A partir de l'orthotolyl-1 cyclohexène-1

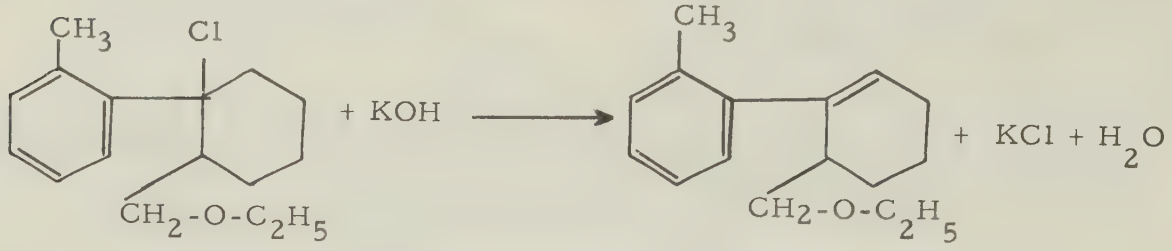
a) Condensation



Réactifs - Ether-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle : 126 g (1, 33 mole)
Orthotolyl-1 cyclohexène-1 : 172 g (1 mole)
Chlorure de zinc : 10 g

L'addition de l'orthotolyl-1 cyclohexène-1 est effectuée à une température inférieure à -5° ; elle dure 2 heures. Le mélange réactionnel est abandonné pendant une nuit à température inférieure à +2°.

b) Déchlorhydratation



Le résidu de la condensation est chauffé en présence de potasse glycolique pendant 30 heures.

On recueille après 3 distillations sous 1 mm :

1 - au-dessous de 75°	:	2 g	
2 - 75-79°	:	44 g	$n^{26} = 1,5400$
3 - 80-103°	:	5 g	
4 - 103-107°	:	110 g	$n^{25} = 1,5240$
5 - 108-140°	:	50 g	

La fraction 2- correspond à l'orthotolyl-1 cyclohexène-1 n'ayant pas réagi.

La fraction 4- correspond à l'éthoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-2.

D'où : Rendement sans recyclage : 47,8 %
Rendement avec recyclage : 64,3 %

Ethoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-2
ou (Ethoxyméthyl-2 méthyl-2' tétrahydro-2, 3, 4, 5 biphényle)

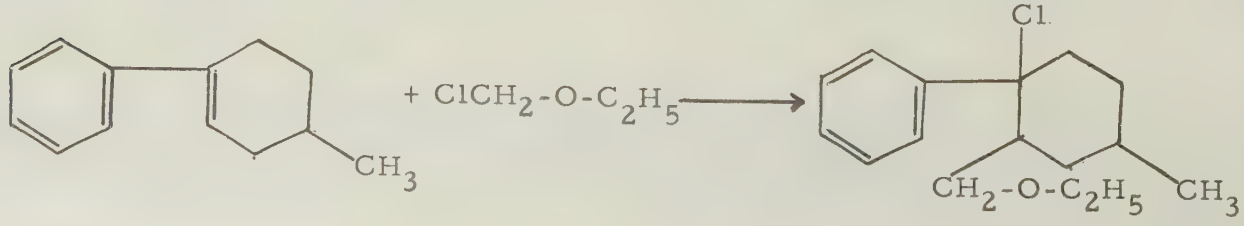
Liquide incolore, mobile ; $E_1 = 105\text{-}6°$; $d_{25}^{25} = 0,983$; $n_D^{25} = 1,5250$.

R.M. Calc. 71,46 ; Obs., 71,90.

Analyse : $C_{16}H_{22}O$; Calc. % : C 83,43 H 9,63
Tr. 83,61 9,40.

4° - A partir du méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1

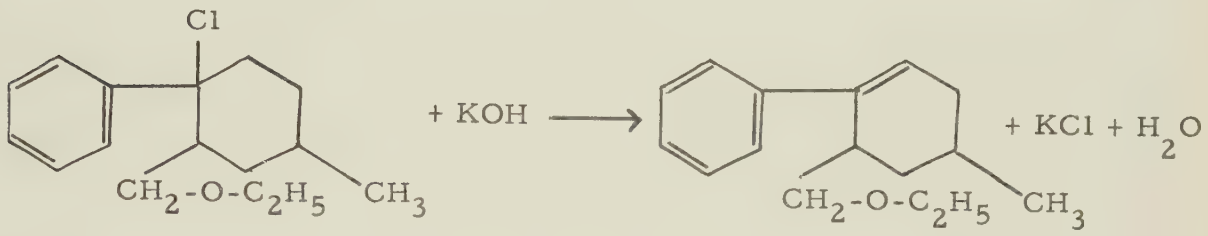
a) Condensation



Réactifs - Ether-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle : 126 g (1, 33 mole)
Méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1 : 172 g (1 mole)
Chlorure de zinc : 10 g

L'addition du méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1 est effectuée à une température inférieure à -8°. Elle dure 2 heures. Le mélange réactionnel est abandonné pendant 4 heures en maintenant la température inférieure à -9°.

b) Déchlorhydratation



Le résidu de la condensation est chauffé en présence de potasse glycolique pendant 26 heures.

On recueille après 2 distillations sous 3 mm :

1 - 85-106° (palier 95-8°) : 13 g $n^{24,5} = 1,5555$
2 - 106-114° : 3 g
3 - 115-128° (palier 118-120°) : 132 g $n^{24,5} = 1,5275$.
Résidu : 53 g

La fraction 1- correspond au méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1 n'ayant pas réagi.

La fraction 3- correspond à l'éthoxyméthyl-1 méthyl-5 phényl-2 cyclohexène-2.

D'où : Rendement sans recyclage : 57, 5 %
Rendement avec recyclage : 62, 2 %

Ethoxyméthyl-1 méthyl-5 phényl-2 cyclohexène-2
ou (Ethoxyméthyl-2 méthyl-4 tétrahydro-2,3,4,5 biphényle)

Liquide incolore, mobile ; $E_2 = 113°$; $d_{25}^{25} = 0,979$; $n_D^{25} = 1,5262$.

R.M. Calc. 71, 46 ; Obs. 72, 33.

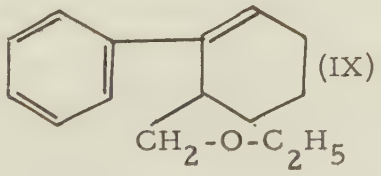
Analyse : $C_{16}H_{22}O$, Calc. % : C 83, 43 H 9, 63
Tr. 83, 32 9, 60.

CHAPITRE III

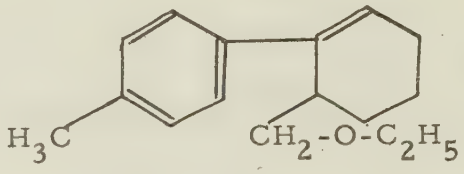
OBTENTION DES ALCOOLS β-ARYLHEXAHYDROBENZYLIQUES

I - PARTIE THEORIQUE

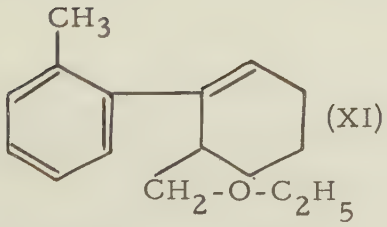
Nous venons de voir dans le chapitre précédent que par action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle, sur les arylcyclohexènes et déchlorhydratation des produits de condensation, nous obtenions les composés IX, X, XI et XII auxquels nous avons donné les structures :



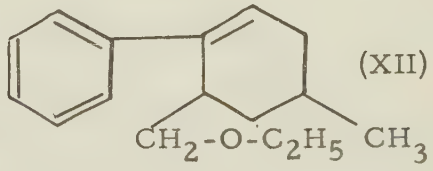
(IX)



(X)

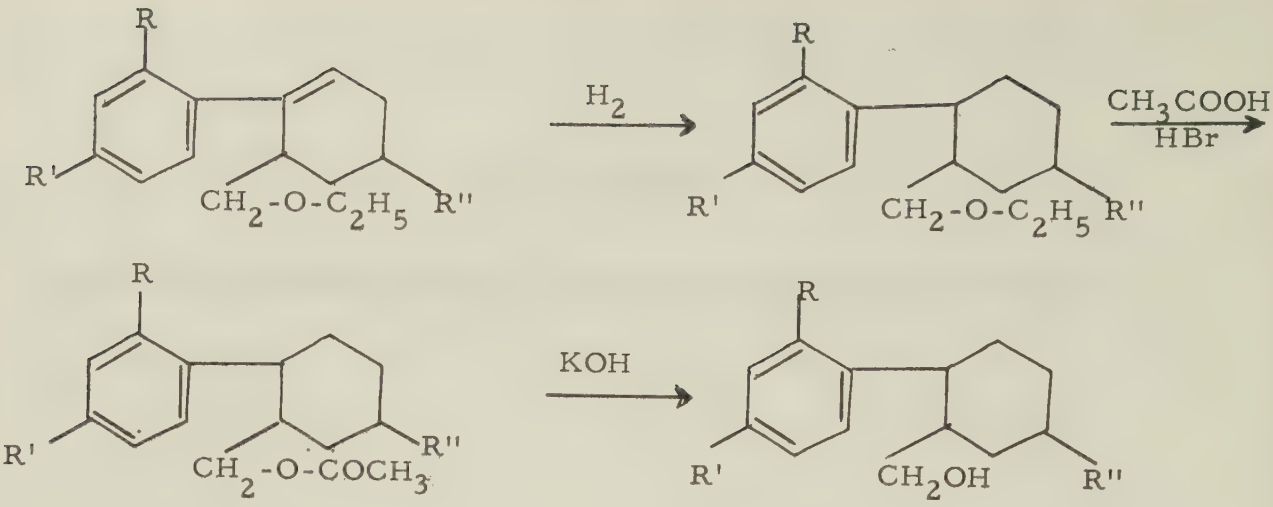


(XI)



(XII)

En vue de démontrer ces structures et par suite le sens de l'addition de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les arylcyclohexènes, nous avons transformé ces éthers-oxydes ϑ-éthyléniques en alcools hexahydrobenzyliques. Les opérations que nous avons effectuées peuvent être schématisées ainsi :

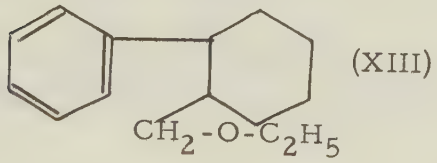


1° - Hydrogénation

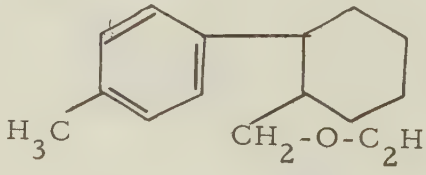
Par hydrogénation catalytique des éthers-oxydes ϒ-éthyléniques, nous avons obtenu :

- l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane (XIII),
- l'éthoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane (XIV),
- l'éthoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane (XV),
- l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 méthyl-5 cyclohexane (XVI)

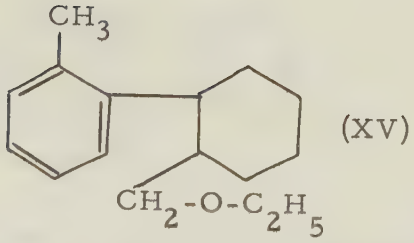
avec de bons rendements.



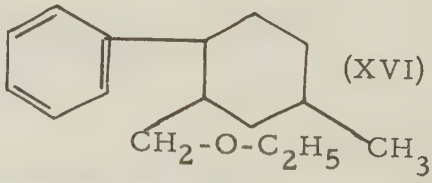
(XIII)



(XIV)

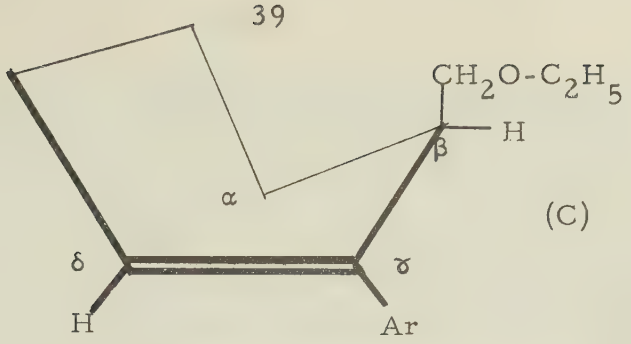


(XV)



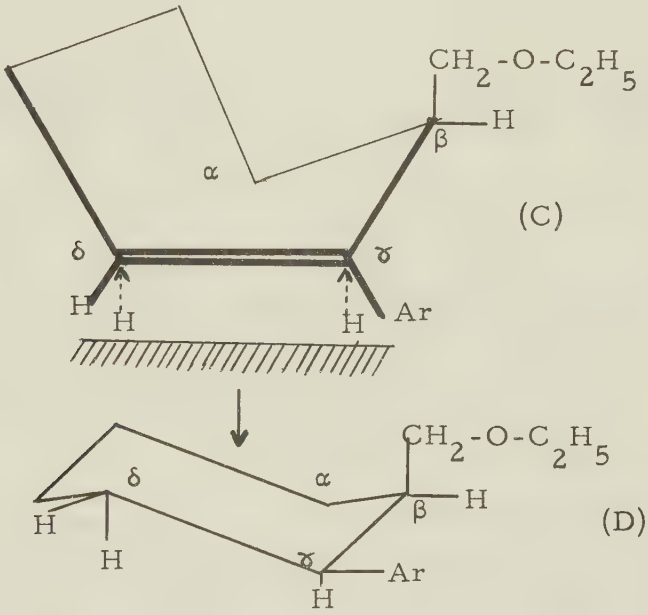
(XVI)

Nous avons représenté les éthers-oxydes ϒ-éthyléniques par la structure en demi-chaise (C) :



(C)

L'interprétation de l'hydrogénation catalytique de divers cyclohexènes tient compte du caractère cis de l'addition et du fait que la molécule tend à se "poser" sur la surface du catalyseur par le côté où elle est le moins encombrée. Nous pouvons schématiser l'attaque de la structure (C) de la façon suivante :



(C)

(D)

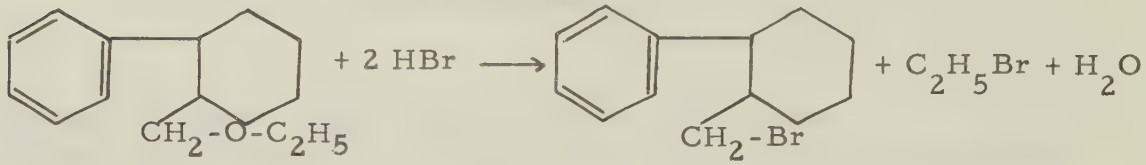
Nous obtenons donc un cyclohexane portant sur les deux carbones contigus β et γ deux substituants en position cis.

2° - Hydrolyse de la fonction éther-oxyde

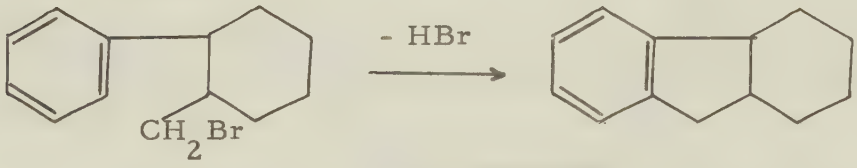
La coupure de cette fonction est difficile. Elle se fait avec des rendements médiocres. Nous avons particulièrement étudié cette réaction dans le cas de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane (XIII). Nous avons utilisé comme agent d'hydrolyse l'acide bromhydrique, bien que moins efficace que l'acide iodhydrique, soit en solution aqueuse azéotropique, soit en solution dans l'acide acétique glacial.

a) Action de HBr azéotropique

La réaction d'hydrolyse du composé XIII par HBr est la suivante :



D'autre part, dans les conditions de la réaction, il est possible que le bromure attendu se cyclise en partie pour donner l'hexahydrofluorène :



Donc, après traitement à l'acide bromhydrique, nous avons un mélange contenant :

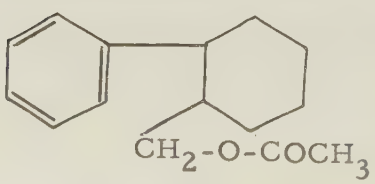
- de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane non hydrolysé
- du bromure de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique
- de l'hexahydrofluorène.

Plusieurs distillations successives ne nous ont pas permis de séparer ce mélange d'une façon satisfaisante, les différentes fractions obtenues ayant un pourcentage de brome très inférieur à celui attendu. Nous avons alors envisagé d'utiliser comme agent d'hydrolyse l'acide bromhydrique en solution acétique.

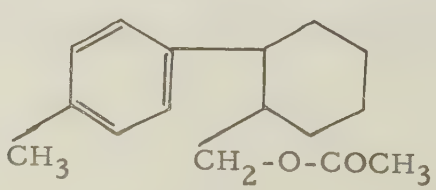
b) Action du mélange de Bradsher

L'action de ce réactif s'est révélée intéressante pour les composés XIII, XIV et XV car il se forme, au cours de la réaction, un acétate cristallisé qui peut être facilement séparé et purifié par recristallisation ; alors que l'hydrolyse du composé XVI donne un acétate liquide que nous avons pu purifier par distillation.

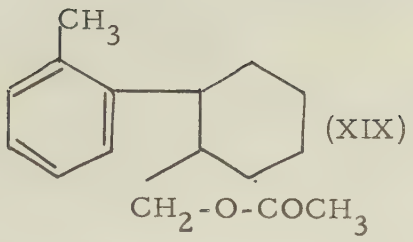
Nous avons ainsi obtenu les acétates (XVII), (XVIII), (XIX) et (XX).



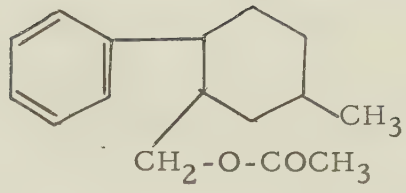
(XVII)



(XVIII)



(XIX)

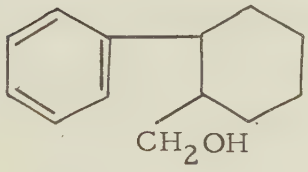


(XX)

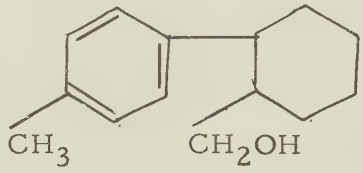
dont nous avons pris l'Indice de Saponification. Nous avons opéré suivant la méthode classique mais en prenant de la potasse glycolique et en chauffant le témoin et la prise au bain de sable entre 5 et 10 heures. Malgré ces précautions, nous avons trouvé pour les composés XVII et XX des indices de saponification très inférieurs à ceux attendus.

3° - Saponification des acétates

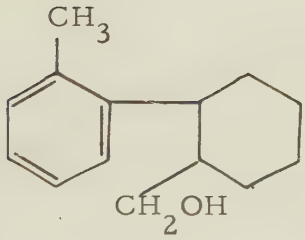
En vue d'obtenir les alcools (XXI), (XXII), (XXIII) et (XXIV) :



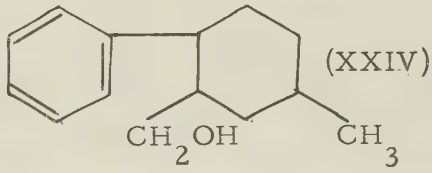
(XXI)



(XXII)



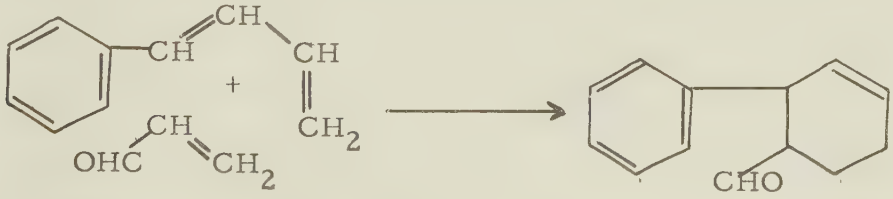
(XXIII)



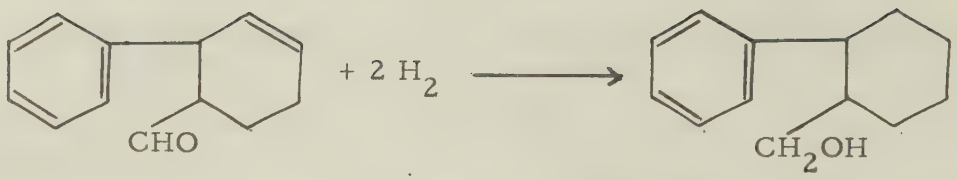
(XXIV)

nous avons effectué la saponification des acétates (XVII), (XVIII), (XIX) et (XX).

De ces quatre alcools, seul l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique a été décrit. Ce produit a été obtenu par BLUMENFELD (56) en 1941 puis par BUCHANAN et RITCHIE (57) en 1954. Ces auteurs effectuent d'abord une synthèse diénique entre le phényl-1 butadiène-1, 3 et l'acroléine :



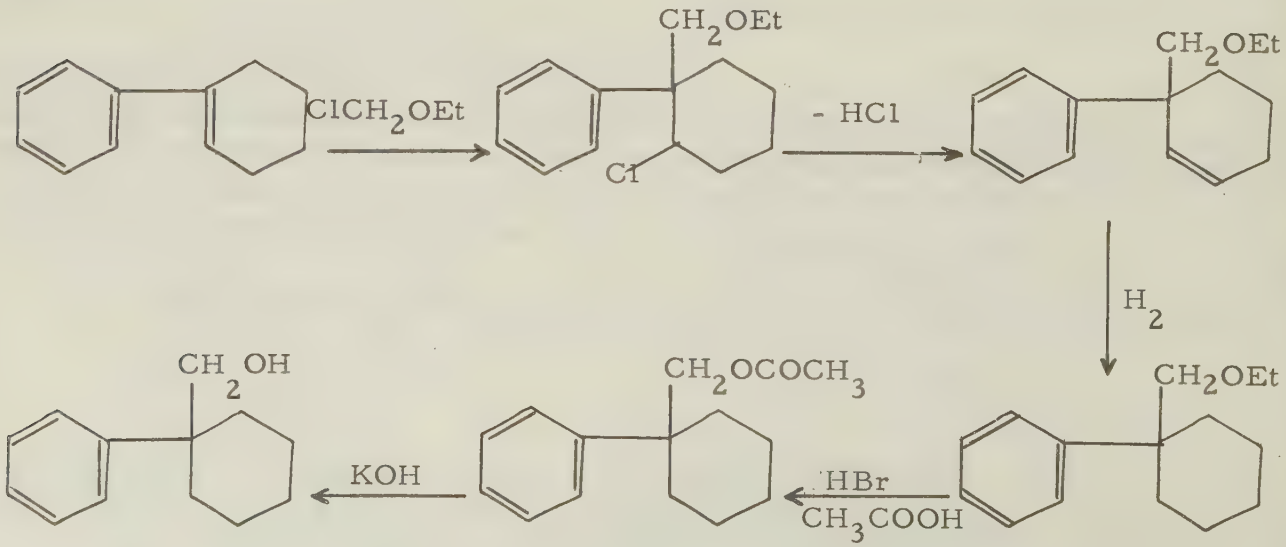
Selon BUCHANAN et RITCHIE, il se forme le composé cis qui peut s'isomériser en forme trans sous l'action des alcalis. Les deux formes cis et trans du phényl-2 tétrahydro-1, 2, 5, 6 benzaldéhyde peuvent être hydrogénées sous pression à chaud en présence de nickel Raney :



Ces auteurs obtiennent ainsi, d'une part l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique et, d'autre part l'alcool trans phényl-2 hexahydrobenzylique. Voici les constantes données par BUCHANAN et RITCHIE :

Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique	E	F	F. de l'ester dinitro-3, 5 benzoïque
Forme cis	162-3°/13 mm	67-68° (éther pétrole)	108-9°
Forme trans	155-60°/12 mm	46-48°	82°

Nous avons obtenu un produit fondant à 67° et dont l'ester dinitro-3, 5 benzoïque fond à 104-5°. Nous avons donc la forme cis. L'obtention de ce produit montre que l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle s'additionne bien comme nous l'avons suggéré dans le Chapitre II. En effet, si nous avions eu l'addition en sens inverse, nous aurions eu finalement l'alcool phényl-1 hexahydrobenzylique suivant la série de réactions :

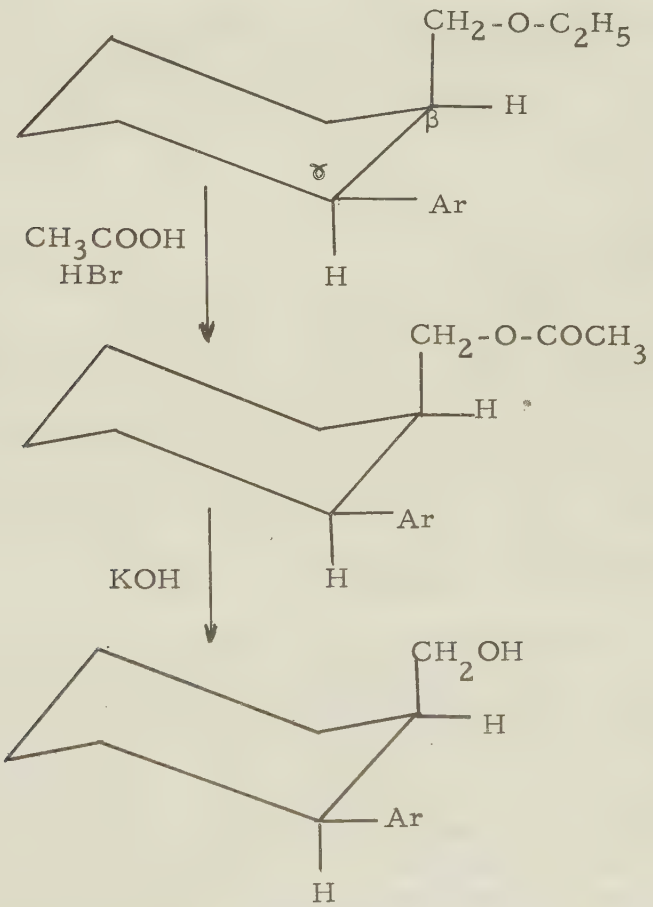


L'étude effectuée dans le chapitre IV confirmera que nous avons bien obtenu l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique et non l'alcool phényl-1 hexahydrobenzylique.

Nous ne nous sommes pas attaché à l'étude stéréochimique des composés que nous avons préparés. Aussi, la forme de ceux-ci ne sera jamais précisée sauf pour l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique dont les deux isomères cis et trans sont connus et décrits d'une façon précise dans la littérature.

Dans la mesure où les réactifs que nous avons fait réagir ne sont pas susceptibles de transformer un composé cis en son isomère trans, les mécanismes que nous avons envisagés et les résultats obtenus dans la série de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique montrent que c'est le composé cis qui a le plus de chance de se former. L'hydrolyse de la fonction éther-oxyde et la saponification de l'acétate ne touchant pas le cycle, nous avons :

(D)



Cependant, nous verrons plus loin que nous pensons avoir obtenu également les isomères de la série trans mais en quantité beaucoup plus faible.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A - MODE OPERATOIRE DE L'HYDROGENATION, DE L'HYDROLYSE DE LA FONCTION ETHER-OXYDE ET DE LA SAPONIFICATION

1° - Hydrogénation

Les hydrogénations catalytiques sur nickel Raney ou sur carbone palladié ont été effectuées à la pression et à la température ordinaires dans l'alcool éthylique. L'absorption d'hydrogéne étant terminée, nous avons éliminé le catalyseur par filtration puis nous avons chassé la majeure partie du solvant sous léger vide. Le résidu a été repris à l'éther. La solution éthérée a été séchée. Après avoir chassé le solvant le produit a été distillé.

2° - Hydrolyse de la fonction éther-oxyde

L'éther-oxyde est chauffé à reflux avec environ 10 fois son poids de mélange de Bradsher (700 cm^3 CH_3COOH cristallisable, pour 166,4 cm^3 d'acide bromhydrique azéotropique et 43,4 cm^3 d'eau) pendant une durée variant entre 20 et 40 heures. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dilué avec son volume d'eau. Il est extrait 3 fois à l'éther de pétrole (60-70°). Les couches étheropétrolitiques réunies sont lavées deux fois avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Elles sont séchées sur sulfate de sodium. L'éther de pétrole est chassé et le résidu est, soit distillé, soit abandonné à la cristallisation.

3° - Saponification des acétates

L'acétate est chauffé à reflux avec de la potasse alcoolique. Après refroidissement, on neutralise par de l'acide chlorhydrique à 10 %, on filtre le chlorure de potassium formé, chasse l'alcool sous léger vide, reprend le résidu à l'éther plusieurs fois et sèche la solution éthérée sur carbonate de potassium. L'éther est chassé au bain-marie et le résidu distillé.

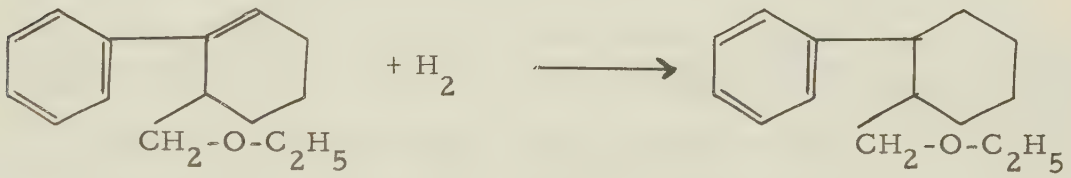
Obtention des dinitro-3, 5 benzoates

Au mélange contenant 0, 005 mole de l'alcool et 0, 005 mole du chlorure de l'acide dinitro-3, 5 benzoïque (F. 67°), on ajoute environ 1 cm^3 de pyridine. Il se produit un fort échauffement et une prise en masse du mélange réactionnel. Après deux lavages à la soude 0, 5 N et plusieurs lavages à l'eau jusqu'à neutralité, le dinitro-3, 5 benzoate est recristallisé dans l'alcool éthylique à 95°.

B - RESULTATS

1° - A partir de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexène-2

a) Hydrogénation



Réactifs - Ethoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexène-2 : 85 g
Alcool éthylique à 95° : 250 ml
Carbone palladié à 5 % : 1 g

Quantité théorique d'hydrogène : 8, 8 litres à 0°
Absorption de 8, 75 litres en 1 heure 30.
On recueille à la distillation sous 2 mm :
- au-dessous de 100° : 2 g
- 101-104° : 80 g

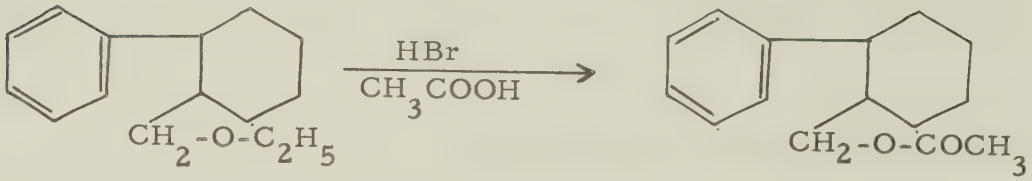
Rendement : 93, 3 %

Ethoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane

Liquide incolore, mobile ; $E_1 = 95°$; $n_D^{25} = 1,5158$; $d_{25}^{25} = 0,987$
R.M. Calc. 67, 31 ; Obs. 66, 89.

Analyse : $C_{15}H_{22}O$, Calc. % : C 82, 51 H 10, 16
Tr. 82, 50 10, 00

b) Hydrolyse de la fonction éther-oxyde



Réactifs - Ethoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane : 79 g
Mélange de Bradsher : 600 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 20 heures. Après le traitement décrit dans le mode opératoire général, le poids du résidu abandonné à la cristallisation pendant plusieurs jours est de 72 g.

a) poids de produit cristallisé : 38 g
b) poids de liquide résiduel : 32 g

- La fraction a) est constituée par l'acétate de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique ; Rendement : 45 %.

Acétate de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique

Solide blanc, cristallisé ; F = 59° (C_2H_5OH à 60 %)
I.S. Calc. 241 ; Tr. 220.

Analyse : $C_{15}H_{20}O_2$, Calc. % : C 77, 55 H 8, 68
Tr. 77, 76 8, 62.

- La fraction b) a été distillée sous un vide de 2 mm. Nous avons dosé le brome sur la fraction distillant entre 130 et 136°.

% Br Tr. = 13, 7

Le pourcentage théorique de brome pour le bromure de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique étant de 31, 62 %, cette fraction doit être constituée par un mélange contenant :

- du bromure de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique
- de l'acétate de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique
- de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane non hydrolysé.

Cette supposition est confirmée par le fait que ce mélange soumis à la saponification donne de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique ; aussi lorsque nous avons voulu préparer l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique en quantité importante nous n'avons pas isolé l'acétate de cet alcool, mais nous avons directement soumis à la saponification le résidu de l'hydrolyse par le mélange de Bradsher de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane.

c) Saponification

Réactifs - Acétate de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique : 112 g
Potasse : 50 g
Alcool éthylique à 95° : 525 ml

Le mélange est chauffé à reflux pendant 3 heures. Le poids de produit recristallisé obtenu est de 55 g Ce qui donne un rendement de 60 % pour la saponification et une recristallisation

Alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique

Solide blanc cristallisé, F. 67° (éther de pétrole 60-70)
Analyse : $C_{13}H_{18}O$, Calc. % : C 82, 06 H 9, 54
Tr. 82, 23 9, 39.

Dinitro-3, 5 benzoate - Solide blanc jaunâtre, F. 104-5° (C_2H_5OH à 95°).
Analyse : $C_{20}H_{20}O_6N_2$, Calc. % : N 7, 29
Tr 7, 37.

De l'obtention d'une forme liquide de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique

Nous avons obtenu une forme liquide de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique en procédant de la façon suivante. Nous avons condensé 394 g d'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur 494 g de phénylcyclohexène (température de condensation -10 à -6°) Le résidu de la condensation a été successivement déchlorhydraté (29 heures), hydrogéné sous pression, hydrolysé par le mélange de Bradsher (31 heures) et saponifié (10 heures) sans que nous isolions les composés intermédiaires. Le résidu de la saponification a été distillé sous 6 mm et nous avons recueilli :

1 -au-dessous de 130° (palier à 100-5°) : 67 g
2 - 130-150° : 288 g
Résidu : 30 g

La fraction 1) est constituée par du phénylcyclohexane provenant du phénylcyclohexène non condensé

La fraction 2) est abandonnée à la cristallisation avec de l'éther de pétrole pendant 2 semaines On obtient :

- 160 g de cristaux, F = 64-5°
- 110 g de liquide après en avoir chassé l'éther de pétrole.

Les cristaux constituent la forme cis de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique

Le liquide a été redistillé sous 6-7 mm. Le distillat a été recueilli entre 130- et 150°. Sur cette fraction, nous avons effectué les constatations suivantes :

1 - Elle ne cristallise pas en présence de cristaux de l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique ;

2 - Elle se déshydrate comme l'alcool cis phényl-2 hexahydro - benzylique (voir Chapitre IV) ;

3 - L'analyse d'une prise de distillat passant à 140°, nous a donné les résultats suivants :

% C : 82, 33 % H : 9, 48

Les pourcentages théoriques de l'alcool phényl-2 hexahydroben- zylique étant de :

% C : 82, 06 % H : 9, 54

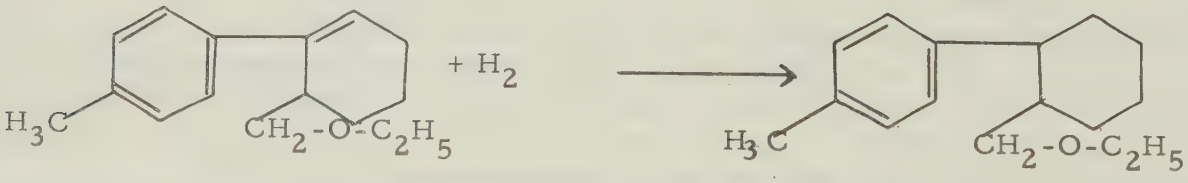
4 - Nous avons essayé de former l'ester dinitro-3, 5 benzoïque sur cette fraction. Celui-ci précipite sous forme d'une huile jaune qui cristallise au réfrigérateur Après cinq recristallisations, nous avons obtenu un produit fondant à 98°, point de fusion ne donnant aucun abaissement en présence de dinitro-3, 5 benzoate pur de l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique (F = 104°

Nous pensons donc que cette fraction est constituée par le mélange des deux formes cis et trans de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, chacune d'elle empêchant l'autre de cristalliser.

L'obtention de 288g d'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (cristaux + liquide) donne, pour les cinq étapes : condensation, déchlorhydratation, hydro- génation, hydrolyse de la fonction éther-oxyde et saponification un rendement de 48, 5 %

2° - A partir de l'éthoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-2

a) Hydrogénation



Réactifs - Ethoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-2 : 16 g
Alcool éthylique à 95° : 100 ml
Ni Raney : 5 g.

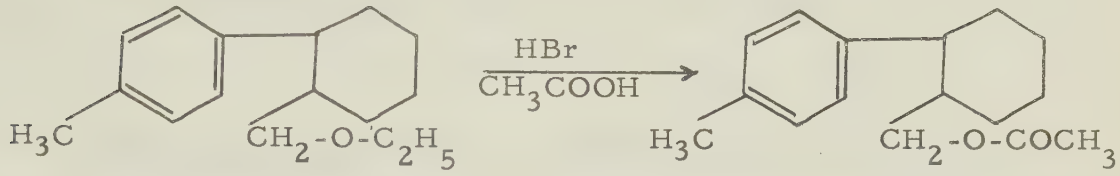
Quantité théorique d'hydrogène : 1, 55 l à 0°
Absorption de 1, 55 litre à 20° en 35 minutes.
On recueille à la distillation sous 2 mm, 12 g de produit entre 113 et 120°, ce qui donne un rendement de 74, 4 %.

Ethoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane

Liquide incolore, $E_2 = 116°$; $n_D^{25} = 1, 5190$; $d_{25}^{25} = 0, 976$.

R. M. Calc. 71,93 ; Obs. 72,07.
Analyse : $C_{16}H_{24}O$, Calc. % : C 82,70 H 10,41
Tr. 82,80 10,34

b) Hydrolyse de la fonction éther-oxyde



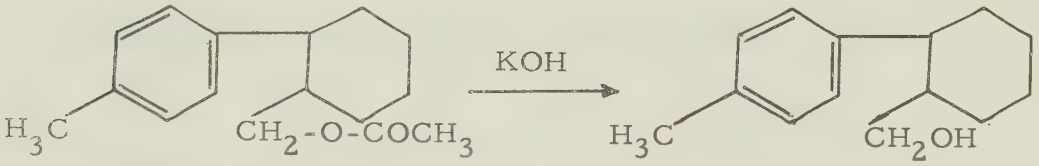
Réactifs - Ethoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane : 80 g
Mélange de Bradsher : 800 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une durée de 37 heures. La fraction distillant entre 125 et 135° sous 3 mm est abandonnée à la cristallisation. Le poids de produit cristallisé obtenu est de 30 g, ce qui donne un rendement de 35,3 %.

Acétate de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique

Solide blanc, cristallisé, F. 46° (C_2H_5OH à 95°).
I.S. Calc. 227 ; Tr. 223.
Analyse : $C_{16}H_{22}O_2$, Calc. % : C 78,01 H 9,00
Tr. 77,77 9,04

c) Saponification



Réactifs - Acétate de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique : 19 g
Potasse : 10 g
Alcool éthylique à 95° : 100 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 9 heures, le poids de produit cristallisé obtenu est de 13 g ; Rendement : 82,5 %.

Alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique

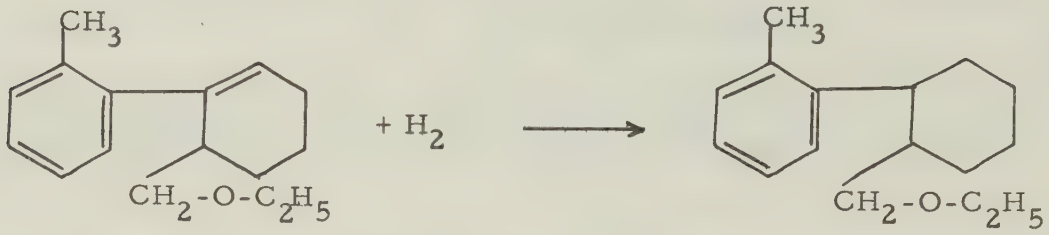
Solide blanc cristallisé ; F. 74-5° (éther de pétrole).
Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 82,27 9,68.

Dinitro-3, 5 benzoate - Nous avons effectué deux essais de formation de cet ester. A chaque fois, nous avons obtenu un solide blanc cristallisé fondant après recristallisation à 128°. Le mélange ne présente aucune dépression du point de fusion. Cependant le pourcentage d'azote trouvé pour ce produit est différent du pourcentage théorique.

Analyse : $C_{21}H_{22}O_6N_2$, Calc. % : N 7, 03 Tr. 7, 83-7, 88 (essai 1)
8, 36-8, 31 (- 2)

3° - A partir de l'éthoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-2

a) Hydrogénation



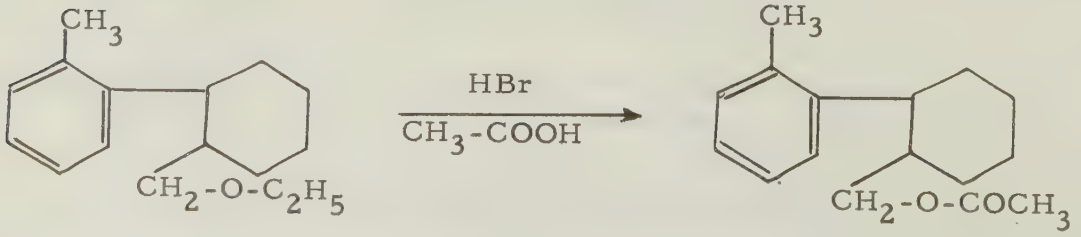
Réactifs - Ethoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-2 : 60 g
Alcool éthylique à 95° : 300 ml
Ni Raney : 5 g
Quantité théorique d'hydrogène : 5, 84 litres à 0°
Absorption de 5, 55 litres à 20°.
On recueille à la distillation sous 2 mm, 47 grammes de produit, entre 106 et 109°.

Rendement : 77, 6 %.

Ethoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane

Liquide incolore, $E_1 = 100°-1°$; $n_D^{25} = 1, 5195$; $d_{25}^{25} = 0, 975$.
R. M. Calc. 71, 93 ; Obs. 72, 49.
Analyse : $C_{16}H_{24}O$, Calc. % : C 82, 70 H 10, 41
Tr. : 82, 92 10, 19.

b) Hydrolyse de la fonction éther-oxyde



Réactifs - Ethoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane : 71 g
Mélange de Bradsher : 710 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant une durée de

37 heures. Le poids de produit cristallisé obtenu est de 50 g. Rendement : 66,4 %.

Acétate de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique

Solide blanc, cristallisé ; F = 86° (C_2H_5OH à 95°).
I.S. Calc. 227 ; Tr. 219.
Analyse : $C_{16}H_{22}O_2$, Calc. % : C 78,01 H 9,00
Tr. 78,02 8,96.

c) Saponification

Réactifs - Acétate de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique : 30 g
Potasse : 15 g
Alcool éthylique à 95° : 175 ml

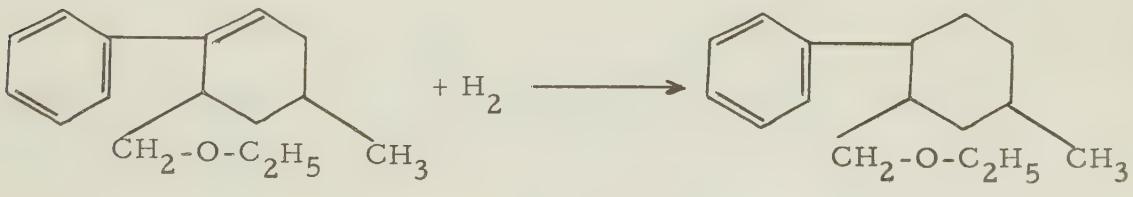
Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 12 heures. Le poids de produit distillant à 130-1° sous 1 mm est de 20 g. On obtient un liquide très visqueux, cristallisant au bout de plusieurs semaines.
Rendement : 80,3 %.

Alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique

Solide blanc, cristallisé ; F = 55° (éther de pétrole).
Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 82,00 9,69.
Dinitro-3,5 benzoate - Solide blanc jaunâtre, F. 128°.
Analyse : $C_{21}H_{22}O_6N_2$, Calc. % : N 7,03 ; Tr. 6,91.

4° - A partir de l'éthoxyméthyl-1 phényl-2 méthyl-5 cyclohexène-2

a) Hydrogénation



Réactifs - Ethoxyméthyl-1 phényl-2 méthyl-5 cyclohexène-2 : 23 g
Alcool éthylique à 95° : 100 ml
Ni Ráney : 3 g

Quantité théorique d'hydrogène : 2, 24 litres à 0°.
Absorption de 2, 15 litres en 1 heure 36 minutes.

On recueille à la distillation sous 2 mm, 20 g de produit entre 112 et 114°.

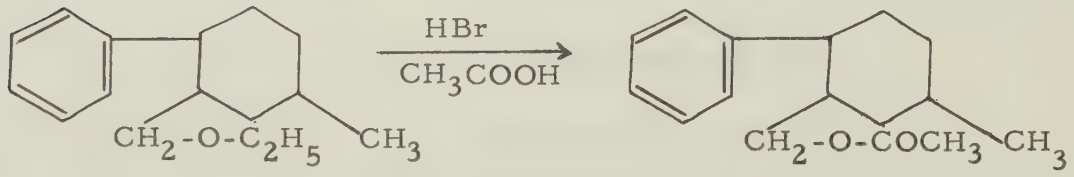
Rendement : 86, 2 %.

Ethoxyméthyl-2 méthyl-4 phényl-1 cyclohexane

Liquide incolore, E_2 = 110-111° ; n_D^{25} = 1, 5090 ; d_{25}^{25} = 0, 954.

R.M. Calc. 71, 93 ; Obs. 72, 82.
Analyse : $C_{16}H_{24}O$, Calc. % : C 82, 70 H 10, 41
Tr. 82, 69 10, 28.

b) Hydrolyse de la fonction éther-oxyde.



Réactifs - Ethoxyméthyl-2 méthyl-4 phényl-1 cyclohexane : 215 g
Mélange de Bradsher : 2050 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 37 heures.
On recueille à la distillation sous 3 mm :

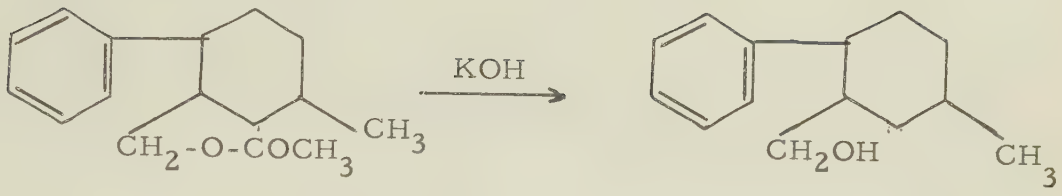
1 - au-dessous de 131° : 20 g
2 - 131-8° : 177 g
Résidu : 10 g
Rendement : 77, 5 %.

Acétate de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique

Liquide jaune-vert, E_1 = 123-4° ; n_D^{25} = 1, 5180 ; d_{25}^{25} = 1, 050.

R.M. Calc. 71, 20 ; Obs. 71, 82.
I.S. Calc. 227 ; Tr. 205.
Analyse : $C_{16}H_{22}O_2$, Calc. % : C 78, 01 H 9, 00
Tr. 78, 09 9, 08.

c) Saponification



Réactifs - Acétate de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique : 108 g
Potasse : 75 g
Alcool éthylique à 95° : 875 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 24 heures. On recueille à la distillation sous 1 mm, 80 g entre 124 et 129°.

Rendement : 89, 3 %

Alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique

Liquide jaune, très visqueux, cristallisant partiellement après plusieurs mois.

$E_1 = 128\text{-}9°$; $n_D^{25} = 1,5340$

Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82, 30 H 9, 87
Tr. 82, 25 9, 74.

Dinitro-3, 5 benzoate -

Nous n'avons pas pu recristalliser ce produit d'une façon satisfaisante. Il se sépare du solvant sous forme d'une huile qui cristallise lentement et incomplètement. Le point de fusion se situe vers 70°.

CHAPITRE IV

DESHYDRATATION DES ALCOOLS ARYL-2 HEXAHYDROBENZYLIQUES

I - BIBLIOGRAPHIE

De nombreux alcools β- et ϑ-aryliques ont été déshydratés en vue de préparer des dérivés de l'indane et de la tétraline ; cette méthode a été appliquée à des composés polycycliques en particulier dans le domaine des hormones.

Il semble qu'il y ait d'abord déshydratation de l'alcool arylique avec formation d'un hydrocarbure aromatique à chaîne latérale éthylénique, celui-ci se cyclisant soit sous l'action de l'agent de déshydratation, soit sous l'action d'un nouveau réactif comme le chlorure d'aluminium. Ceci explique que les travaux concernant la cyclodéshydratation des alcools aryliques et la cyclisation des aryloléfines soient très voisins.

Nous n'avons pas l'intention d'effectuer une bibliographie complète de ces questions mais nous allons signaler quelques travaux relatifs à ces cyclisations en particulier à partir de composés possédant un ou plusieurs groupements hydroxylés.

La première cyclisation de ce type est due à WALLACH (58) qui a cyclodéshydraté le méthyl-5 benzyl-2 cyclohexanol-1 en méthyl-3 hexahydrofluorène. Cet auteur a également transformé le benzylmenthol en isopropylhexahydrofluorène (59). De nombreux auteurs (60) (61) ont étudié la formation de phénylindènes à partir de différents dérivés à chaîne ouverte. Ainsi, OREKHOV et TIFFENEAU (62) ont montré que la cyclodéshydratation du triphényl-1, 2, 3 propanediol donnait un diphénylindène.

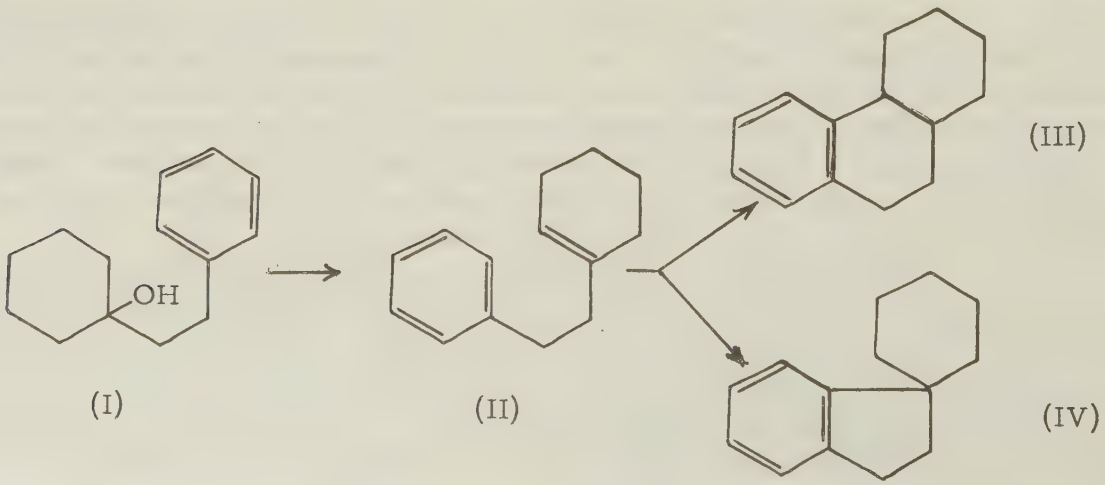
La formation de composés bicycliques à partir de phényloléfines a fait l'objet d'un travail important par BOGERT, DAVIDSON et leurs Coll. (63 à 67). Ces auteurs ont effectué la transformation d'un grand nombre de phénylbutanols, de phénylpentanols et d'oléfines ayant la même structure en tétralines ou indanes correspondants. Leurs résultats peuvent se schématiser ainsi : les dérivés du benzène ayant une chaîne latérale linéaire de 5 à 7 atomes

de carbone, contenant une double liaison ou un groupement hydroxyle donneront une tétraline par traitement à l'acide sulfurique sauf quand la double liaison ou le groupement OH sont voisins du noyau aromatique, dans ce cas, il y a polymérisation. Les cycles ayant plus de six atomes de carbone ne sont pas formés. Quand la chaîne latérale porte un groupement méthyle en 3 (le phényl étant en -1), il y a à la fois formation d'indane et de tétraline. COLONGE et PICHAT (68) ont cyclodéshydraté par l'acide sulfurique des alcools secondaires et des alcools tertiaires ϑ-aryliques, obtenant ainsi des tétralines.

COLONGE et WEINSTEIN (69) ont cyclodéshydraté des alcools β-aryliques β-cétoniques par l'acide sulfurique formant ainsi des indanones :

BARDHAN et SENGUPTA (70) (71) ont été les premiers à préparer des dérivés du phénanthrène par cyclodéshydratation d'alcools :

Une méthode plus simple de préparation des phényl-1 cyclohexanol-2 éthanes a été mise au point simultanément par BOGERT (72) (73) et par COOK (74). BOGERT a montré que le phényl-1 (cyclohexanol-1')-2 éthane (I) pouvait être déshydraté par les agents doux en oléfine (II) mais qu'avec l'acide sulfurique concentré, on obtenait un octahydrophénanthrène (III) et un spiranne (IV) :



COOK effectue la transformation de l'oléfine (II) en octahydrophénanthrène par le chlorure d'aluminium dans CS_2.

G. A. R. KON (75) a obtenu par la méthode de BARDHAN et SENGUPTA des octahydrophénanthrènes possédant un groupement méthyle angulaire.

ADKINS et HAGER (76) ont cyclodéshyraté des alcools tertiaires soit par l'acide phosphorique, soit par l'acide sulfurique à 85 % en vue de synthétiser des cyclopentanohydronaphtalènes et des cyclopentanohydrophénanthrènes.

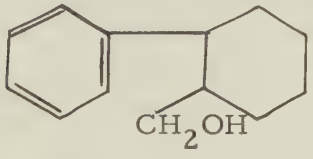
BRADSHER et WISSOW (77) ont préparé des dérivés du phénanthrène et du fluorène en partant de benzoyl-2 biphényles substitués qu'ils réduisent en alcools tertiaires avant de les déshydrater et de les cycliser.

Enfin, lorsqu'on traite le benzyl-1 cyclohexanol-1, le benzyl-2 cyclohexanol-1 (78) ou le benzyl-3 cyclohexanol-1 (79) par l'anhydride phosphorique, il se produit une cyclodéshydratation avec formation de benzo-2, 3 bicyclo-[3, 3, 1] nonène-2.

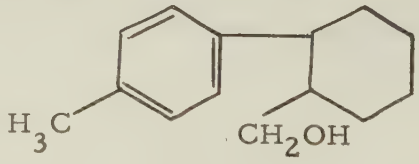
Nous venons de donner un aperçu de quelques travaux relatifs à la déshydratation d'alcools aryliques. Nous remarquons que ceux relatifs aux alcools primaires sont peu nombreux. Seuls, BOGERT (63) d'une part et COLONGE-WEINSTEIN (69) d'autre part, ont cyclodéshydraté des alcools primaires. Nous parlerons du travail de BUCHANAN et RITCHIE (57) relatif à la déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique dans la deuxième partie de ce chapitre.

II - PARTIE THEORIQUE

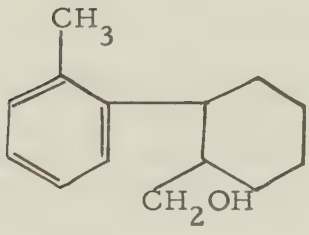
Nous avons envisagé d'étudier la déshydratation des quatre alcools β-arylhexahydrobenzyliques :



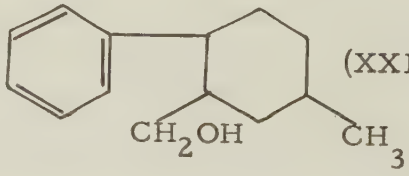
(XXI)



(XXII)



(XXIII)



(XXIV)

1° - Etude de la déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (XXI)

Nous avons repris les travaux de BUCHANAN et RITCHIE (57) sur ce composé. Ces auteurs ont étudié la déshydratation des deux formes cis et trans de cet alcool. Leurs conclusions peuvent se résumer ainsi :

Quand on traite l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique par le pentachlorure de phosphore dans le chloroforme, on obtient un hexahydrofluorène dont la structure est confirmée par la déshydrogénation en fluorène. Un traitement analogue sur l'alcool trans donne un produit qui, à la première distillation, a le point d'ébullition donné par BLUMENFELD (56) pour le chlorure trans, mais après quelques secondes, il devient coloré et quand il est lavé avec un alcali dilué, et redistillé, il donne le même hexahydrofluorène que l'alcool cis. Cependant, si tous les composés phosphorés sont d'abord déplacés par lavage prolongé avec les alcalis, le chlorure trans est obtenu avec un bon

rendement. Il est transformé en hexahydrofluorène par distillation en présence de PCl_5. Selon BUCHANAN et RITCHIE, l'hexahydrofluorène obtenu ainsi est identique à celui obtenu par COOK et HEWETT (78) par réduction de l'hexahydrofluorénone en hexahydrofluorène par la méthode de Clemmensen. Voici les constantes données par ces auteurs pour l'hexahydrofluorène :

- COOK et HEWETT ; $E_{15} = 127°$; $n_D^{10,9} = 1,5572$; $d_4^{10,9} = 1,019$.

- BUCHANAN et RITCHIE :
  - à partir de l'alcool cis : $E_{11} = 120\text{-}3°$; $n_D^{18,5} = 1,5547$
  - à partir de l'alcool trans : $E_{12} = 122\text{-}5°$; $n_D^{18,5} = 1,5541$.

Nous avons d'abord opéré selon BUCHANAN et RITCHIE en utilisant la forme cis de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (F = 67°) comme matière première. Nous avons obtenu un produit ayant les constantes suivantes:

$$E_{18} = 123\text{-}4° \; ; \; E_3 = 87\text{-}8° \; ; \; n_D^{25} = 1,5480 \; ; \; d_{25}^{25} = 0,968.$$

dont nous avons effectué le spectre I.R. N° 1, Planche I, page 60.

Nous avons ensuite envisagé de déshydrater l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique (F. 67°) par l'acide polyphosphorique selon la méthode de BARNES (80). Les constantes du produit ainsi obtenu sont les suivantes :

$$E_{17\text{-}18} = 118\text{-}9° \; ; \; n_D^{25} = 1,5422 \; ; \; d_{25}^{25} = 0,977.$$

Le spectre de ce produit est représenté dans la Planche I, N° 2, page 60.

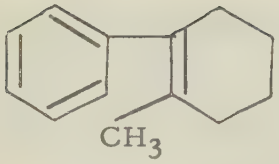
Enfin, nous avons déshydraté l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (liquide) par le pentachlorure de phosphore et nous avons obtenu un produit ayant les constantes suivantes :

$$E_4 = 92° \; ; \; n_D^{25} = 1,5472 \; ; \; d_{25}^{25} = 0,978.$$

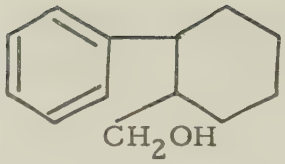
Le spectre de ce produit est représenté dans la Planche II, N° 3, page 61.

Nous voyons que les constantes des différents produits de déshydratation sont différentes suivant le produit de départ utilisé et suivant le mode de déshydratation employé. Par contre, les trois spectres N° 1, 2 et 3 sont identiques de bout en bout à l'exception d'une petite anomalie sur le spectre N° 3 à 1300 cm^{-1}. Nous pouvons donc affirmer que ces trois produits ont la même structure. Nous pensions avoir obtenu par ces trois méthodes, l'hexahydrofluorène, comme le proposaient BUCHANAN et RITCHIE.

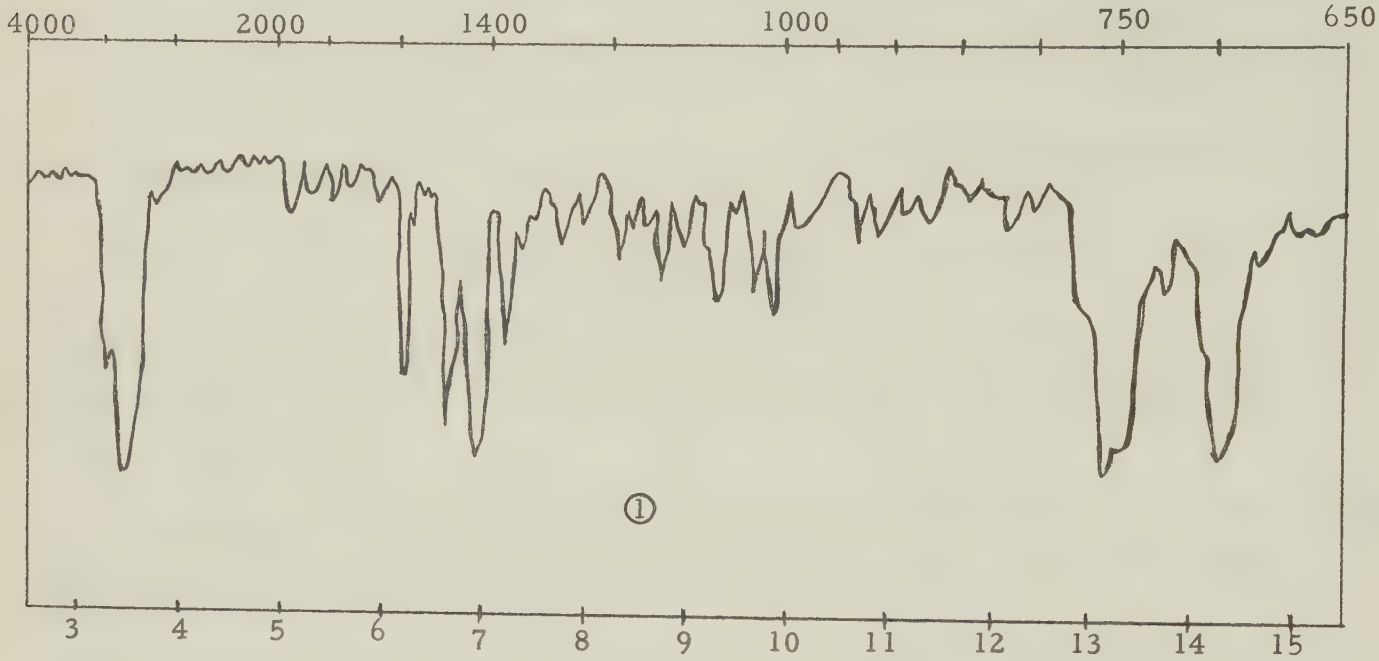
En vue de confirmer cette structure, nous avons essayé de déshydrogéner le produit de déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, sur soufre, sur carbone palladié (5 %) dans le paracymène, sur carbone platiné à 5 %, sur platine et sur sélénium. Dans tous les cas, nous n'avons pas obtenu de fluorène alors que COOK (78) signale que la déshydrogénation de

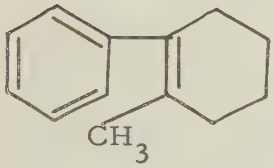


obtenu par déshydratation de

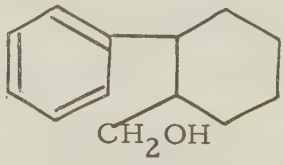


par PCl_5





obtenu par déshydratation de



par H_3PO_4-P_2O_5

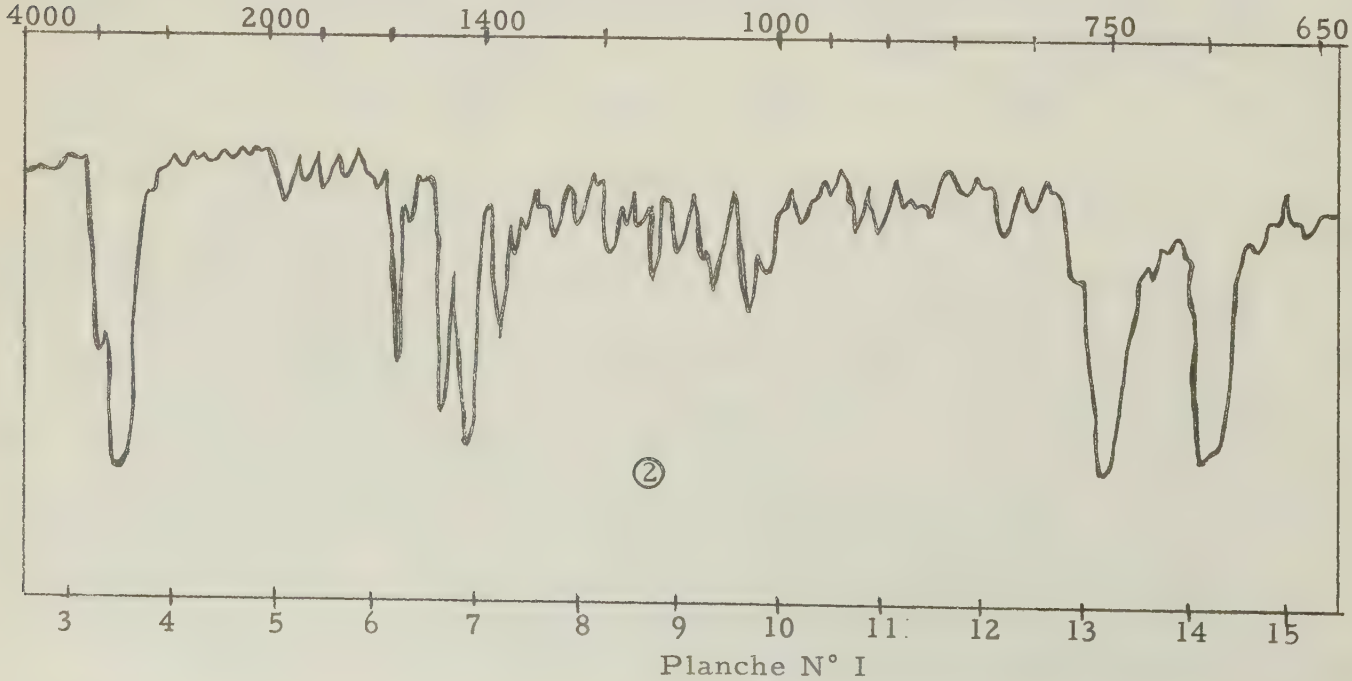
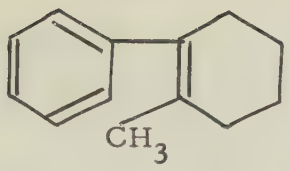
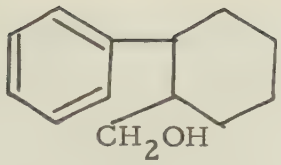


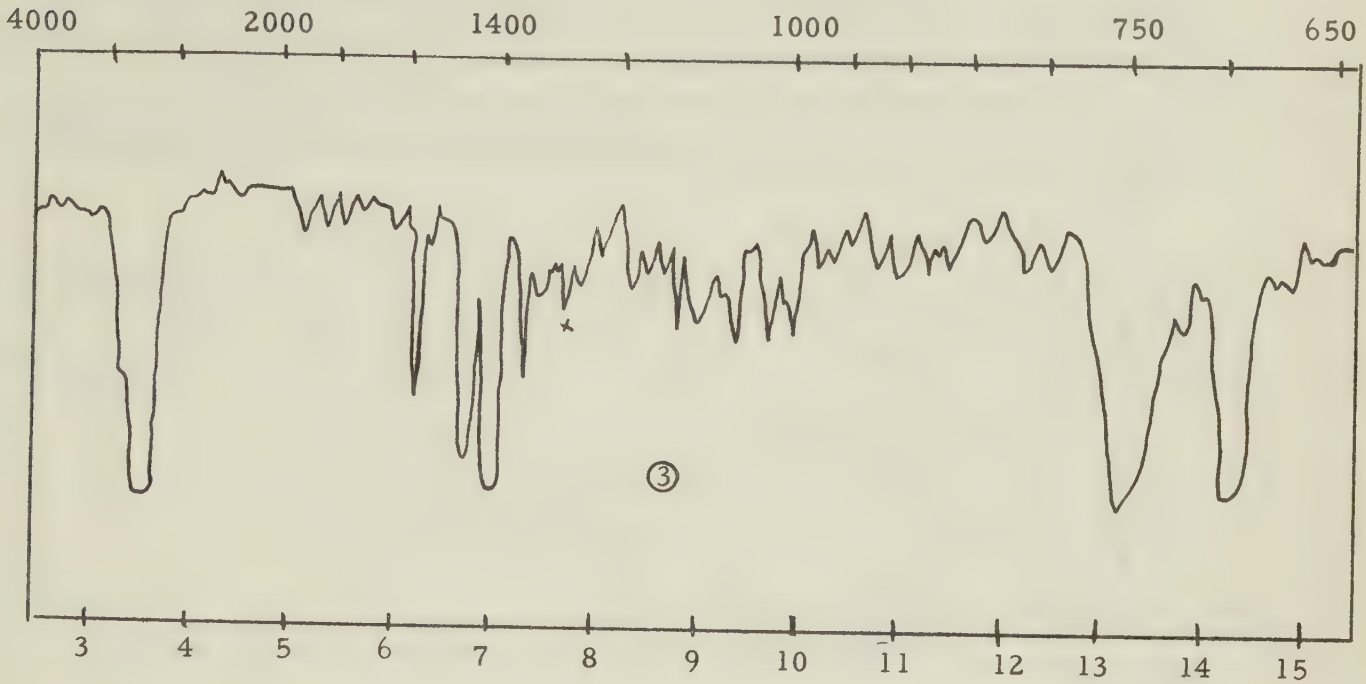
Planche N° I



obtenu à partir de



liquide par PCl_5



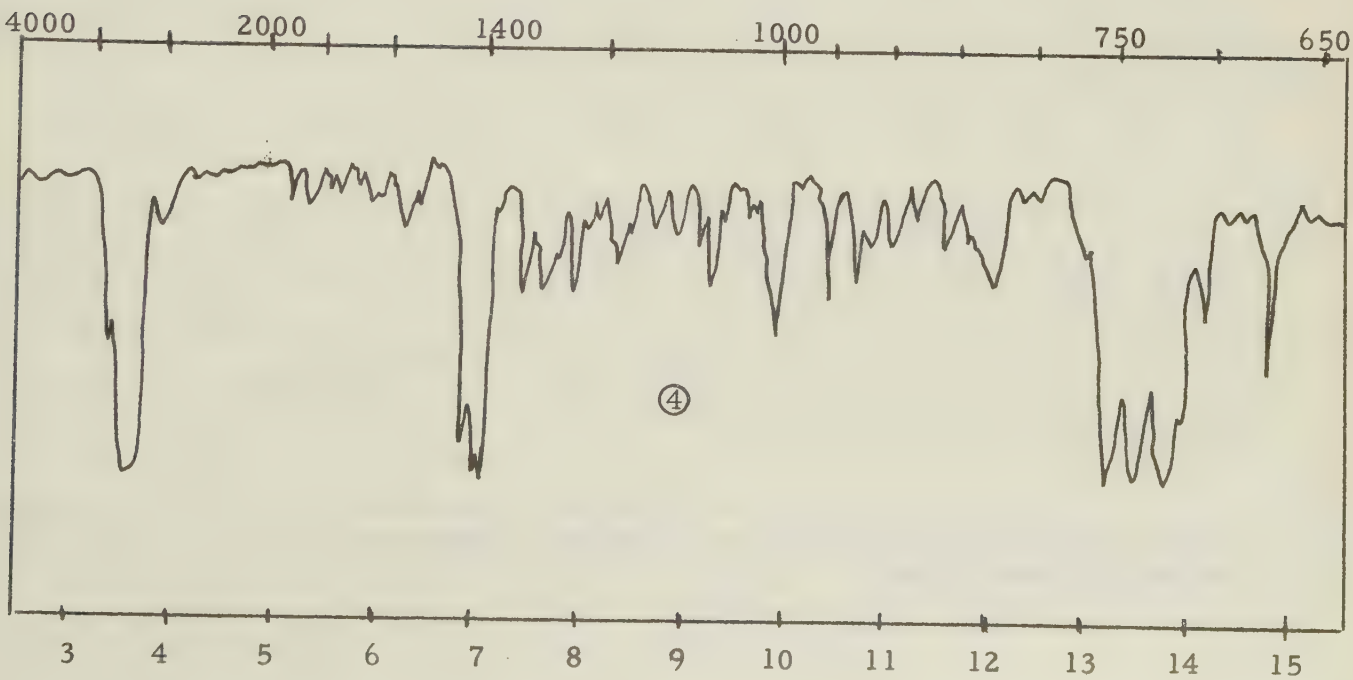
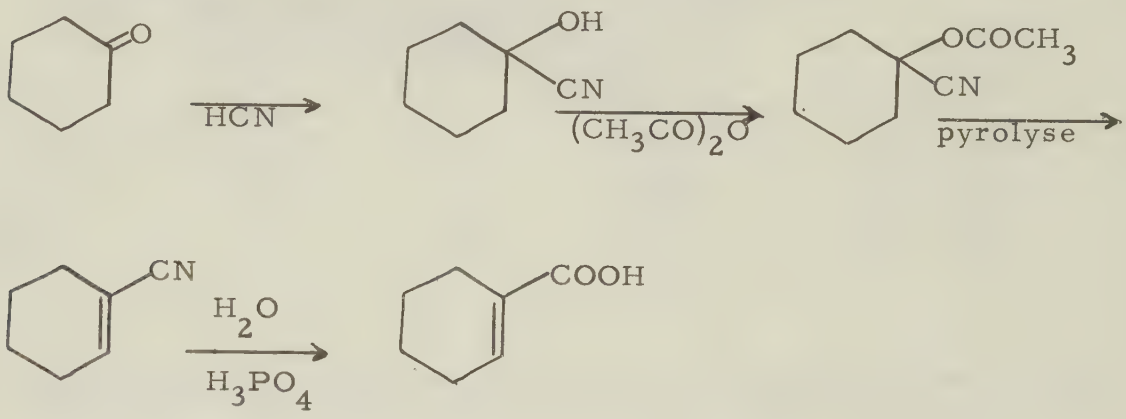


Planche N° II

l'hexahydrofluorène se fait facilement soit sur platine, soit sur sélénium. La déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique ne semble donc pas donner de l'hexahydrofluorène. Pour confirmer cette supposition, nous avons synthétisé l'hexahydrofluorène afin d'en effectuer le spectre infrarouge que nous reproduisons dans la planche II, N° 4, page 61. Nous voyons que celui-ci est totalement différent des spectres N° 1, 2 et 3.

Pour synthétiser l'hexahydrofluorène, nous sommes partis de l'acide cyclohexène-1 carboxylique, préparé à partir de la cyclohexanone suivant le schéma réactionnel :



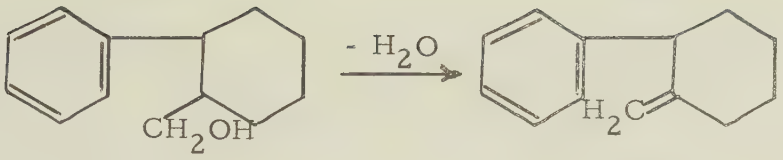
En vue de passer à l'hexahydrofluorène, nous avons suivi le processus décrit par DAUNIS (81). Nous avons d'abord transformé l'acide cyclohexène-1 carboxylique en son chlorure par le chlorure de thionyle avec un rendement de 94 %. Ce chlorure a été condensé avec le benzène en présence de chlorure d'aluminium ; nous avons ainsi obtenu l'hexahydrofluorénone de point de fusion 41, 5° (Litt. 41, 5-42°). Cette hexahydrofluorénone traitée par le zinc et l'acide chlorhydrique suivant la méthode de Clemmensen donne l'hexahydrofluorène. Les constantes de ce produit sont les suivantes :

$$E_2 = 86° \quad ; \quad n_D^{25} = 1,5508 \quad ; \quad d_{25}^{25} = 1,007.$$

L'examen des spectres N° 1, 2, 3 et 4, l'étude des constantes des produits correspondants et enfin le fait que nous n'ayons jamais obtenu de fluorène par déshydrogénation du produit de déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, nous permettent de conclure que cette déshydratation ne donne pas d'hexahydrofluorène mais un isomère de ce composé.

Quelles sont alors les possibilités de déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique ?

1 - Elimination d'une molécule d'eau entre le groupement hydroxyle de la fonction alcool primaire et l'hydrogène porté par le carbone voisin du noyau cyclohexanique :



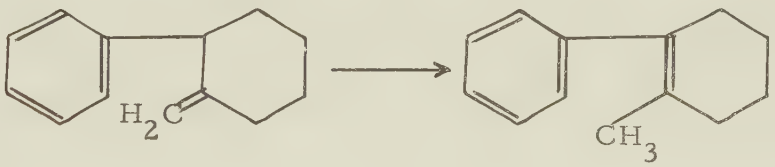
(a)

Cette structure pouvant donner, par cyclisation, soit l'hexahydrofluorène, soit un méthyl hexahydrodiphénylène

(b)

(c)

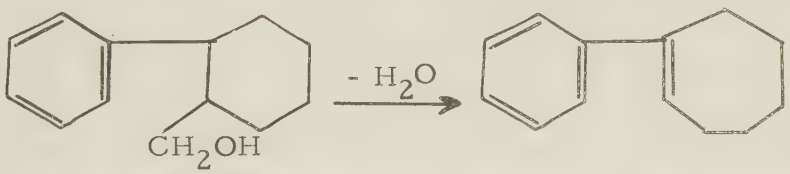
2 - La structure (a) est susceptible de donner un méthyl-1 phényl-2 cyclohexène : la double liaison entrant dans le cycle.



(d)

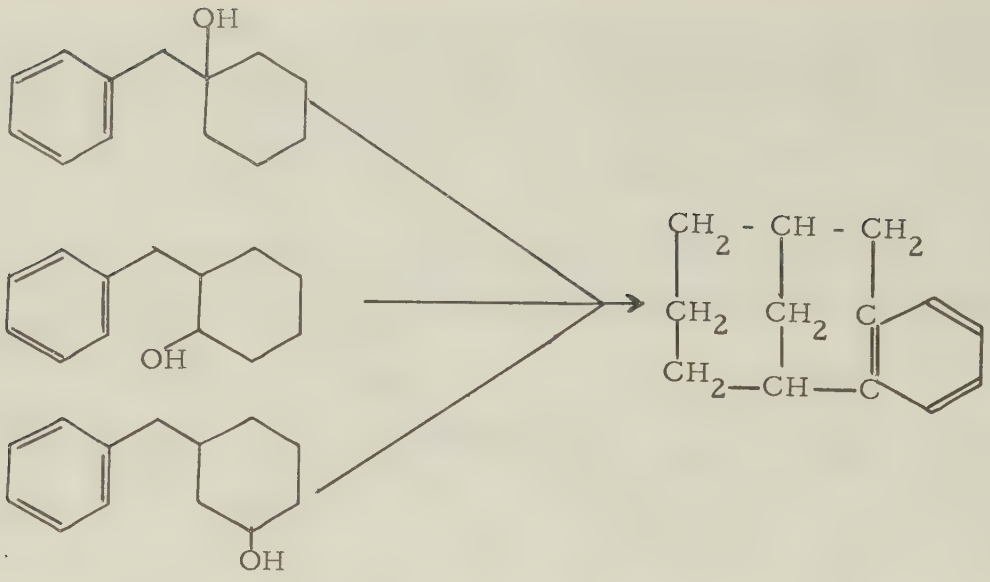
Nous pouvons étayer cette supposition sur le fait que la déshydratation de l'alcool cyclohexylméthylique, par l'anhydride orthophtalique, donne un mélange d'isomères mais pas de méthylènecyclohexane (82).

3 - Il se peut aussi que le cycle cyclohexanique subisse un agrandissement avec formation d'un cycloheptène :

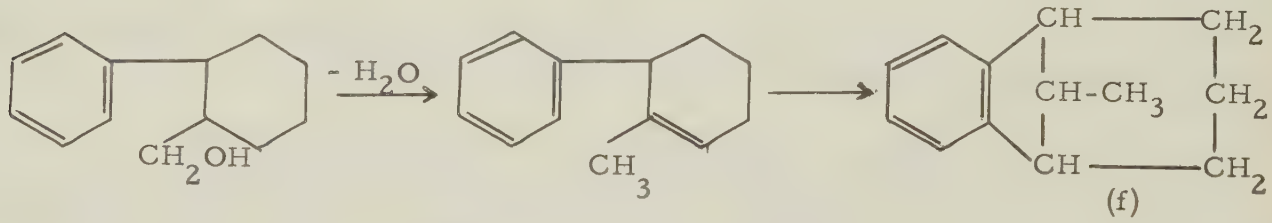


(e)

4 - Par analogie avec le travail de COOK et HEWETT (78) et celui de BARDHAN et BANERJEE (79), concernant la déshydratation des benzylcyclohexanols qui donnent du benzo-2, 3 bicyclo-[3, 3, 1] nonène-2 et non de l'hexahydrofluorène comme on aurait pu s'y attendre :



il est possible d'obtenir, par déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, un benzo-2, 3 méthyl-8 bicyclo-[3, 2, 1]octène-2 :

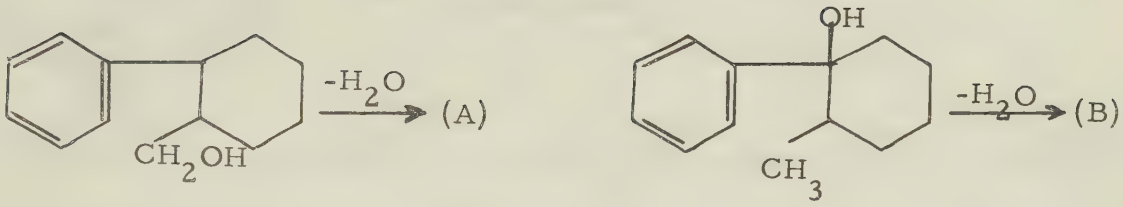


(f)

Afin de rejeter certaines de ces hypothèses, nous avons envisagé d'hydrogéner le produit de déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique. Cette hydrogénation a été d'abord effectuée sous la pression ordinaire en présence de nickel Raney ; nous avons observé une absorption d'hydrogène mais insuffisante pour correspondre à une molécule d'hydrogène pour une molécule de produit à hydrogéner (défaut de 30 %). L'hydrogénation sous pression (environ 50 kg/cm^2) et à froid nous a permis d'effectuer une hydrogénation totale et les analyses confirment la fixation d'une molécule d'hydrogène par molécule de produit déshydraté.

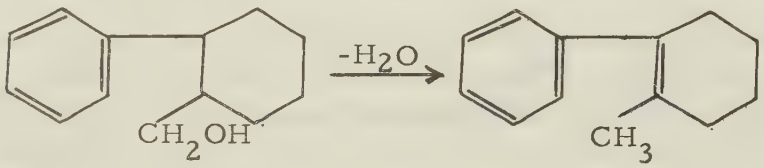
Il est donc certain que le produit de déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique ne peut avoir les structures b) c) ou f) ; ces produits ne pouvant s'hydrogéner dans les conditions où nous avons opéré. Il n'y a donc pas cyclisation avec le noyau aromatique par déshydratation de l'alcool XXI.

Le produit de déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique est du méthyl-2 phényl-1 cyclohexène (d). Pour le démontrer, nous avons synthétisé ce produit par une autre voie, en déshydratant, sur acide oxalique, le méthyl-2 phényl-1 cyclohexanol-1 obtenu à partir de la méthyl-2 cyclohexanone et du magnésien du bromobenzène. Nous avons effectué les spectres infrarouges des deux produits (A) et (B) ainsi obtenus :



Ces spectres sont différents. Cela s'explique facilement car les deux isomères (A) et (B) peuvent différer par la position de la double liaison et par la position spatiale des substituants méthyle et phényle qui peuvent donner plusieurs stéréoisomères. Par contre, les spectres I.R. des produits d'hydrogénation de (A) et de (B) se sont révélés absolument identiques (voir Planche III, N° 5 et 6, page 66). Cela montre que la déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique ne s'accompagne pas d'un agrandissement de cycle. Il n'y a pas formation de phényl-cycloheptène (e)

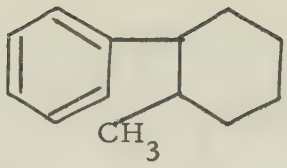
Enfin pour lever la dernière incertitude, nous avons effectué une ozonolyse du produit de déshydratation. Cette méthode très précise a montré l'absence totale de groupement méthylène terminal. Il n'y a pas formation de méthylène-1 phényl-2 cyclohexane (a). La déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique donne donc du méthyl-1 phényl-2 cyclohexène .



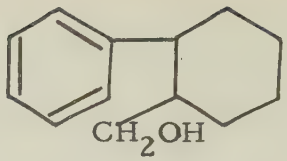
Nous pensons que la double liaison occupe la position -1, 2 de façon à présenter le maximum d'hyperconjugaison. Nous pouvons appuyer cette supposition sur le fait que l'hydrogénation totale de ce produit n'est possible que sous pression.*

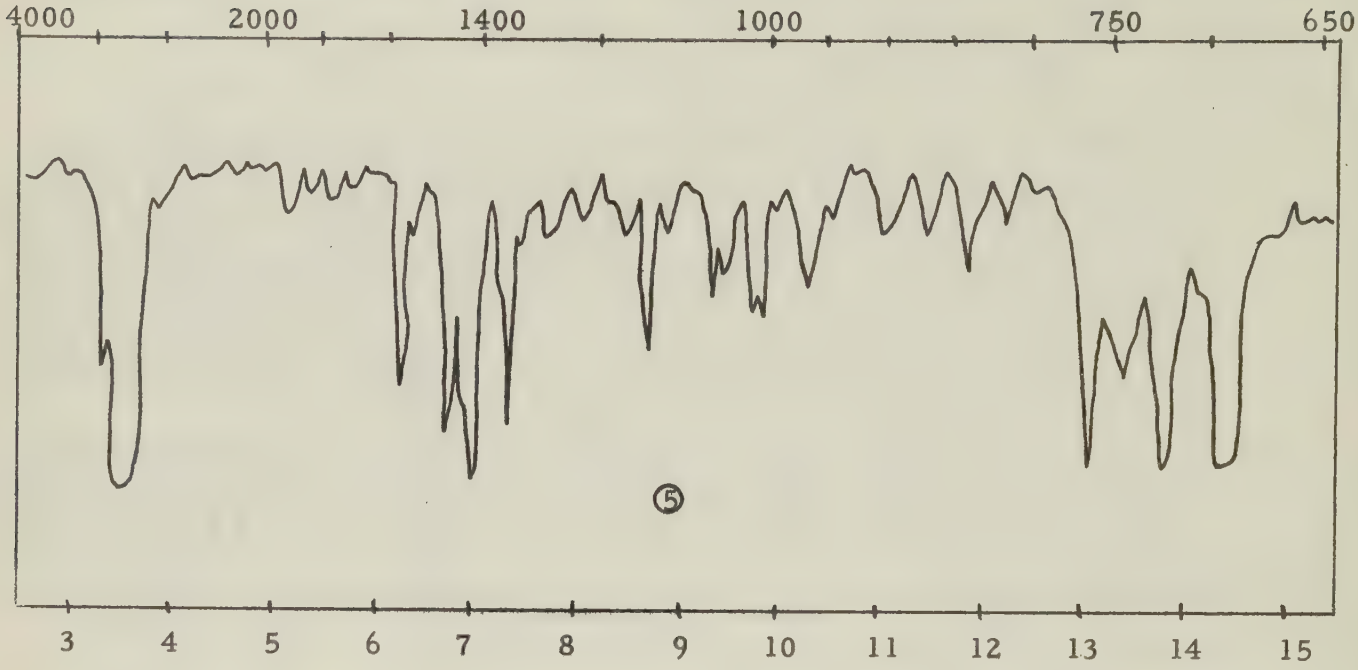
Le tableau page 67 résume les transformations que nous avons effectuées. L'identité totale des spectres des produits (A') et (B') d'une part et l'ozonolyse du produit (A) d'autre part, nous permettent de conclure que la déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique donne un méthyl-1 phényl-2 cyclohexène et non de l'hexahydrofluorène.

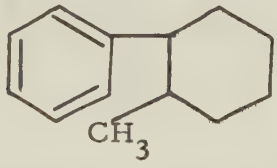
* Pour faciliter l'écriture des réactions, nous placerons la double liaison en 1, 2 mais la position de celle-ci n'a pas été étudiée.



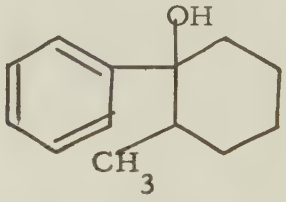
obtenu à partir de







obtenu à partir de



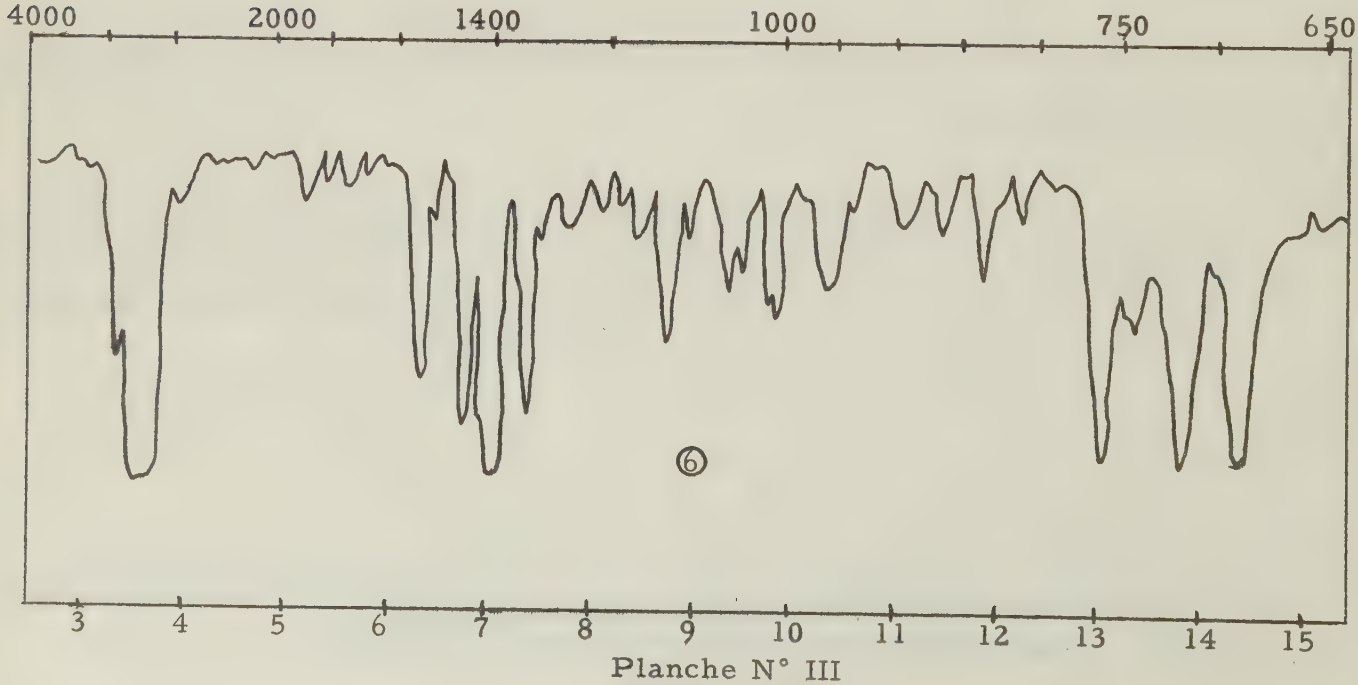
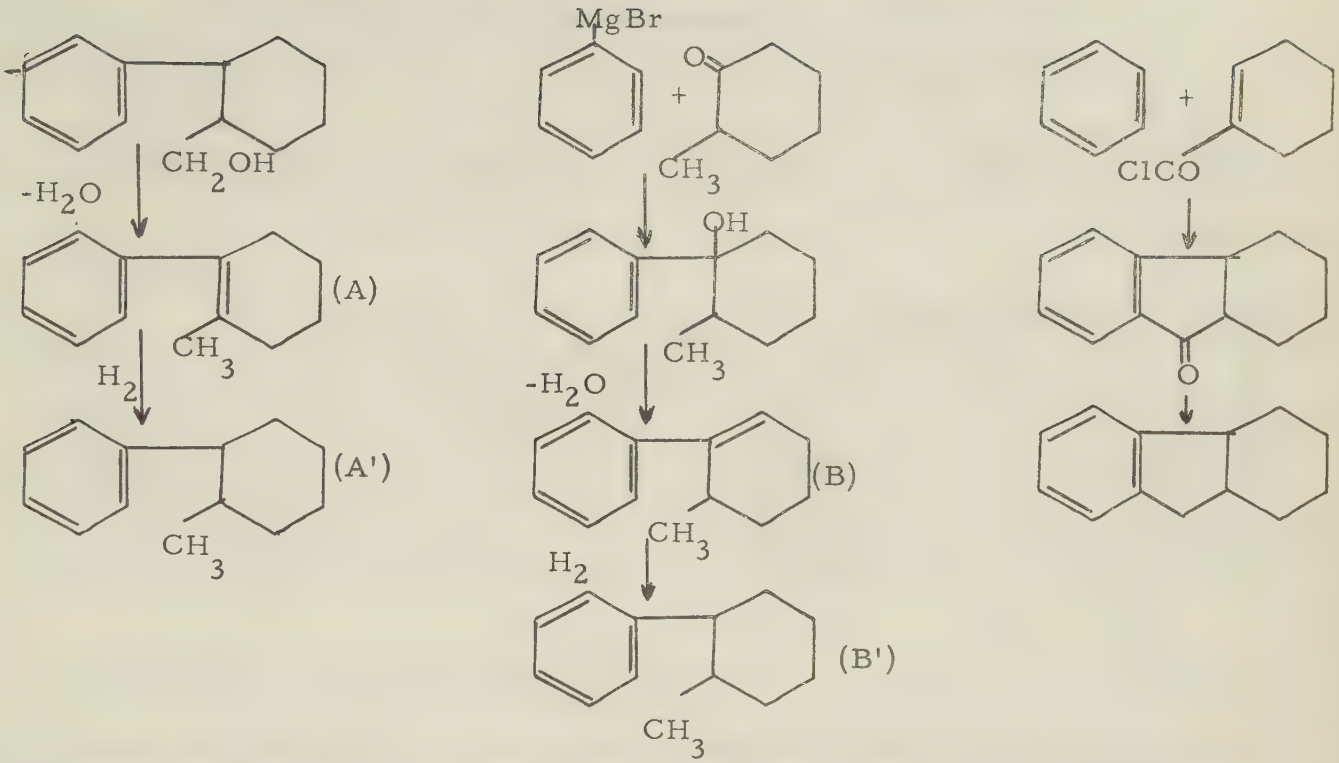


Planche N° III

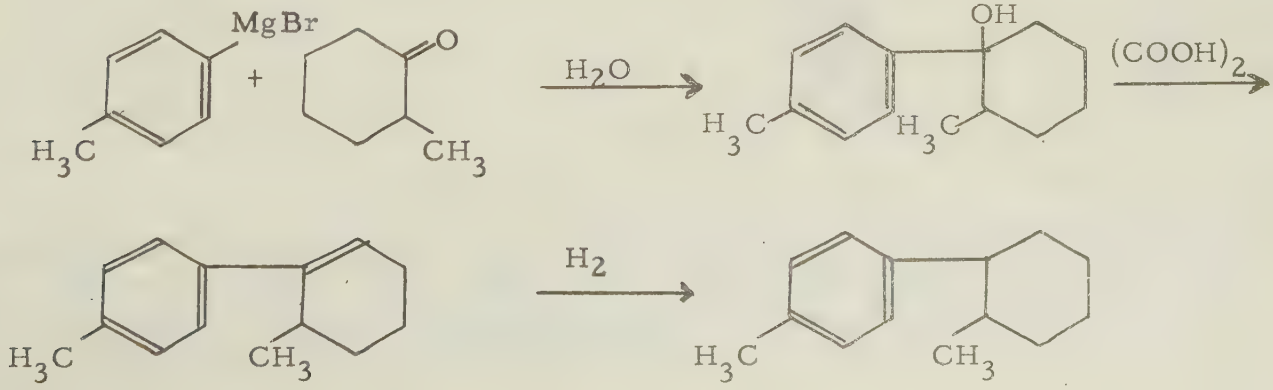


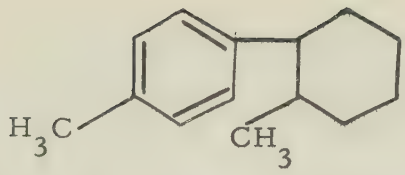
2° - Déshydratation de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique (XXII)

Nous avons vu que la déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique donne le même composé quel que soit l'agent de déshydratation utilisé. D'autre part, nous avons observé que la déshydratation par le pentachlorure de phosphore se faisait avec un rendement plus élevé qu'avec l'acide polyphosphorique Aussi, pour les composés (XXII), (XXIII) et (XXIV), nous avons effectué la déshydratation uniquement par PCl_5.

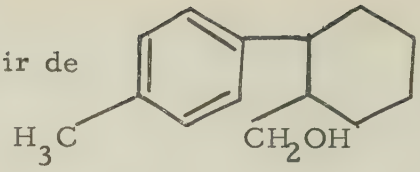
L'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique a été déshydraté avec un rendement de 37,6 %. Il n'a pas été possible d'obtenir un produit très pur malgré plusieurs distillations et différents essais de déshydratation Ce produit ne révéle pas la présence de groupement méthylène terminal par ozonolyse. Le méthyl paratolylcyclohexène, obtenu par déshydratation, a été hydrogéné sous pression en méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane avec un rendement de 65,8 %. Le spectre infra-rouge de ce composé est reproduit planche IV, N° 7, page 68.

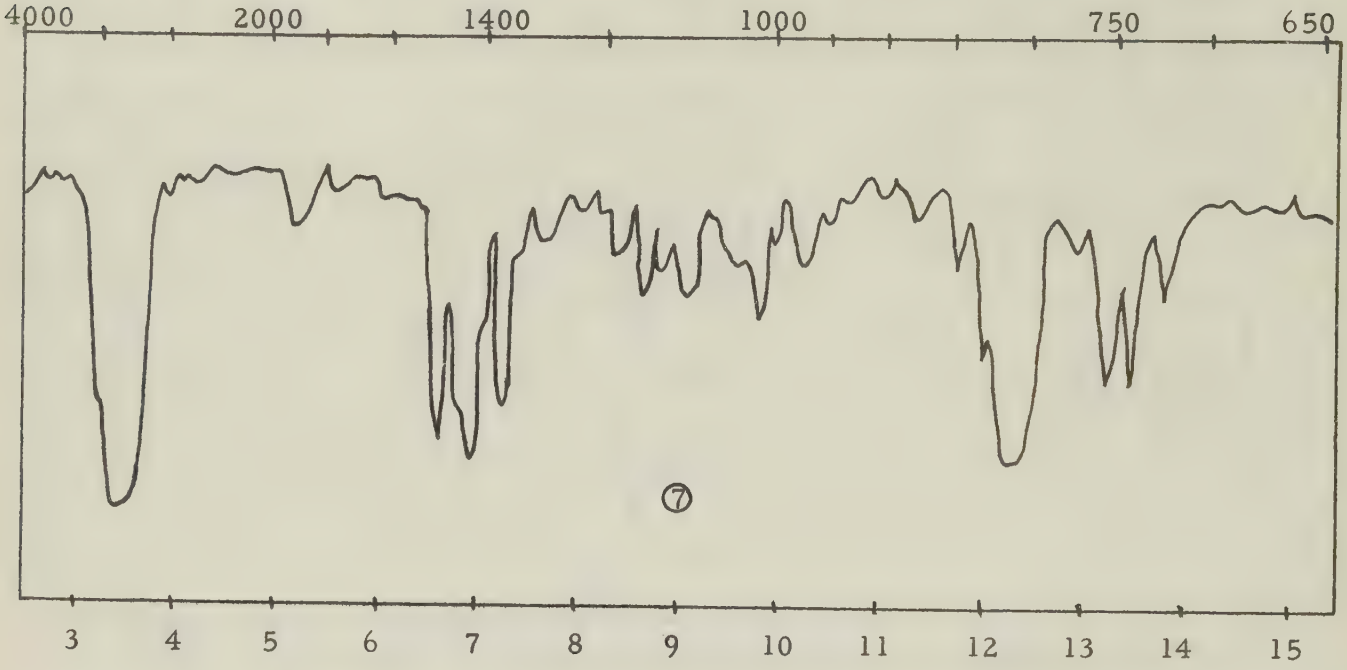
Nous avons synthétisé le méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane à partir de la méthyl-2 cyclohexanone et du bromure de paratolyle :

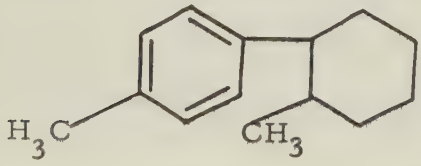




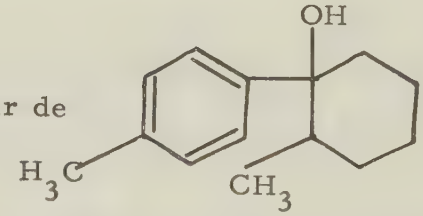
obtenu à partir de







obtenu à partir de



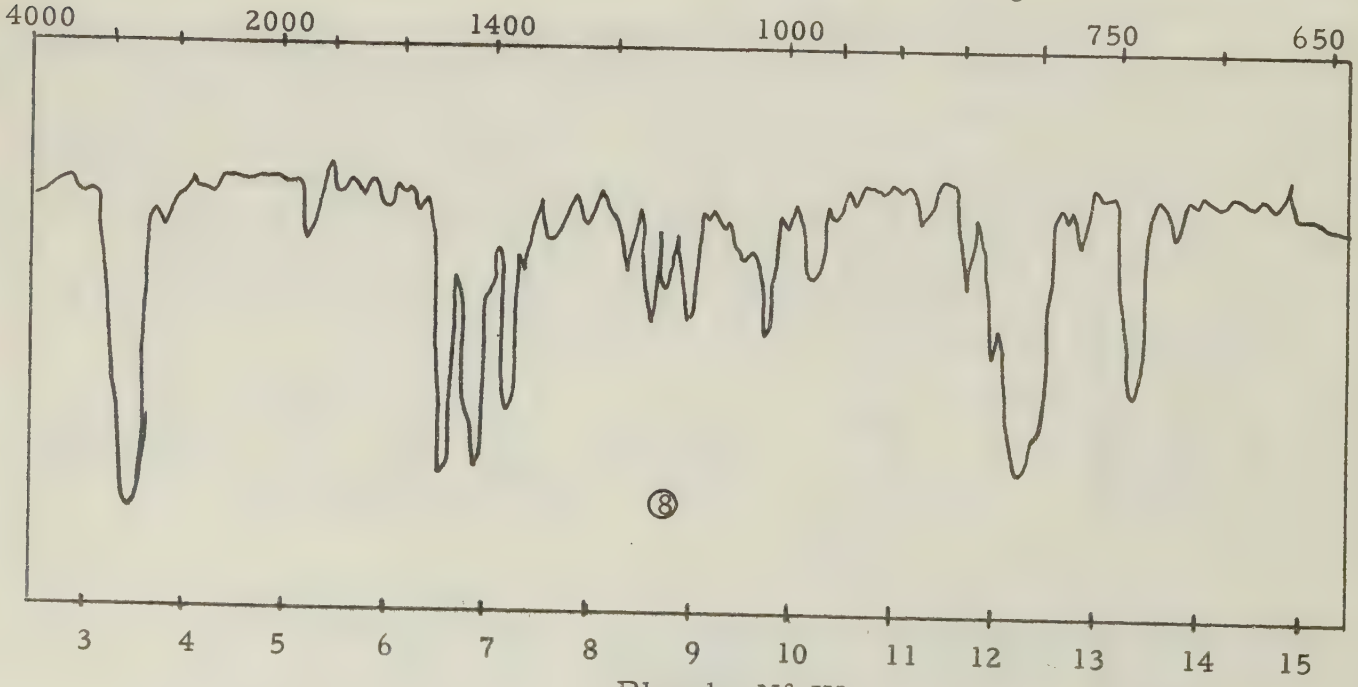


Planche N° IV

Le méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol a été obtenu avec un rendement de 70 %. Ce composé a été déshydraté avec un rendement de 85,6 %. Ces composés ne sont pas décrits dans la littérature. Seul le méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane a été obtenu par GARACH (83) en condensant le toluène sur le chloro-2 méthyl-1 cyclohexane.

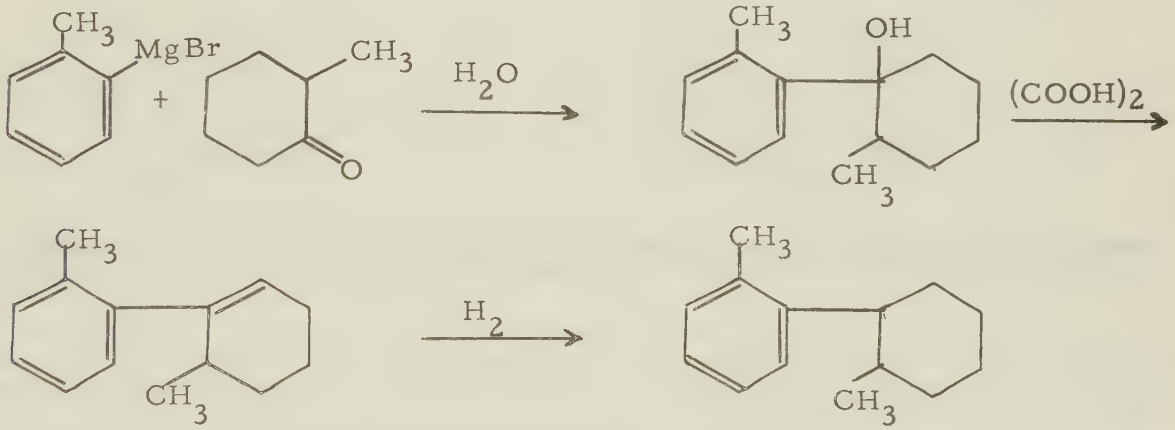
Le spectre infra-rouge du méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane obtenu à partir du méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1 est reproduit planche IV, N° 8, page 68.

Les spectres N° 7 et 8 présentent une légère différence à 727 cm^{-1} et à 757 cm^{-1}. Cette différence est sans doute due à une impureté contenue dans le produit provenant de la déshydratation de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique ; en effet, nous n'avons pas pu obtenir une analyse très bonne pour ce produit et le spectre infra-rouge du produit de déshydratation possède les deux mêmes bandes à 727 cm^{-1} et à 757 cm^{-1}.

Nous pouvons cependant affirmer que la déshydratation de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique donne du méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-1 (?)

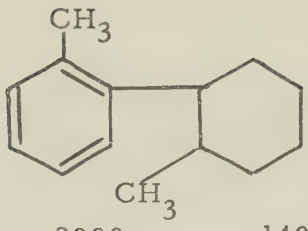
3° - Déshydratation de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique (XXIII)

En utilisant le même processus que celui employé dans les séries précédentes, nous avons synthétisé le méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane :

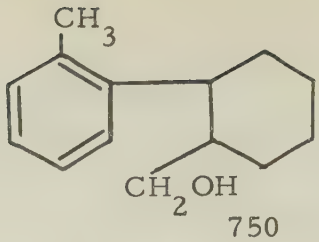


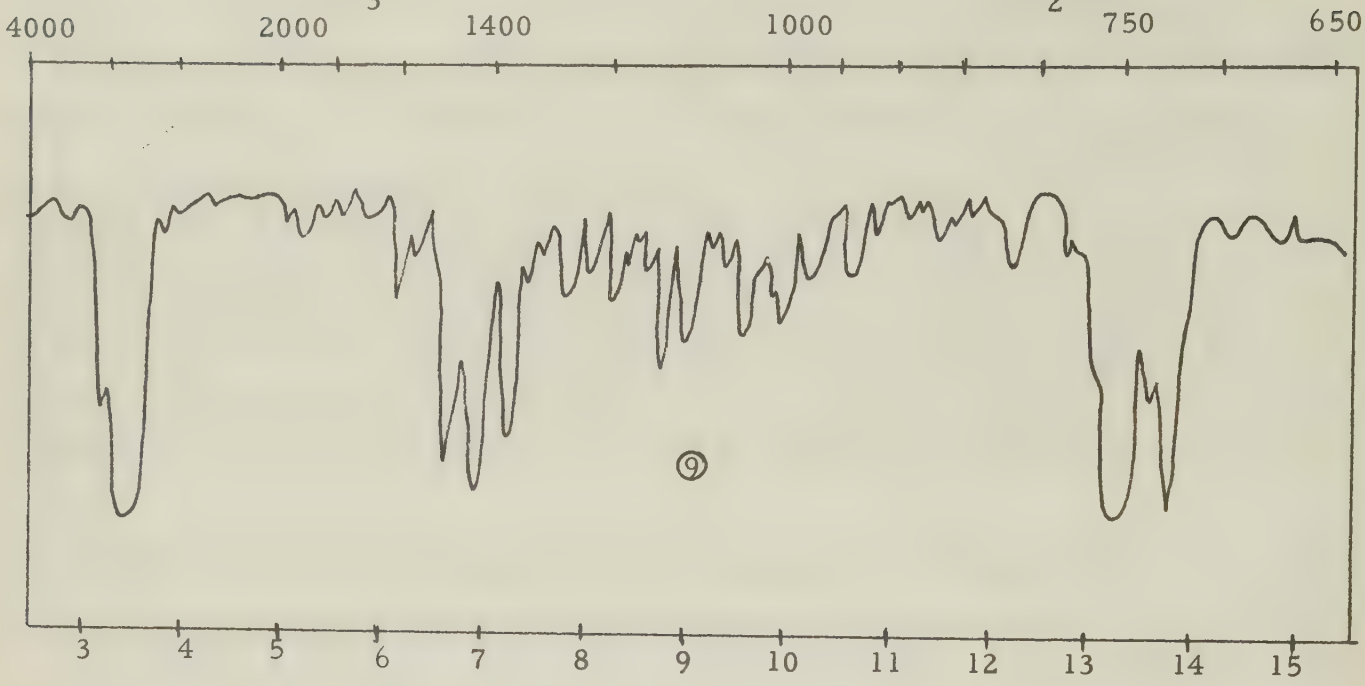
Le méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexanol-1 a été obtenu avec un rendement de 64 %. Ce composé a été déshydraté avec un rendement de 76 %. Plusieurs auteurs (84) (85) ont déjà préparé ces produits. Par contre, l'hydrogénation du méthyl-2 (ou -6) orthotolyl-1 cyclohexène-1 en méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexane n'avait pas été envisagée. Nous avons effectué cette opération sous pression avec un rendement de 89 %. Le spectre du méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexane ainsi obtenu est reproduit planche V, N° 10, page 70.

L'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique a été déshydraté par le pentachlorure de phosphore avec un rendement de 53,7 %. Le produit de déshydratation, soumis à l'ozonolyse, ne révèle pas la présence de groupement méthylène terminal. Nous n'avons pas réussi à hydrogéner ce produit d'une façon satisfaisante, mais son spectre qui est représenté planche V, N° 9, page 70 est très voisin du N° 10. Nous pensons donc que la déshydratation de l'alcool

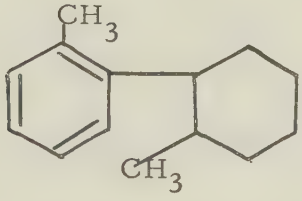


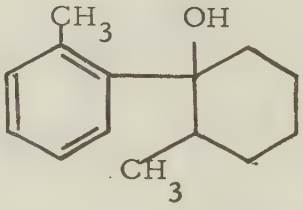
obtenu à partir de

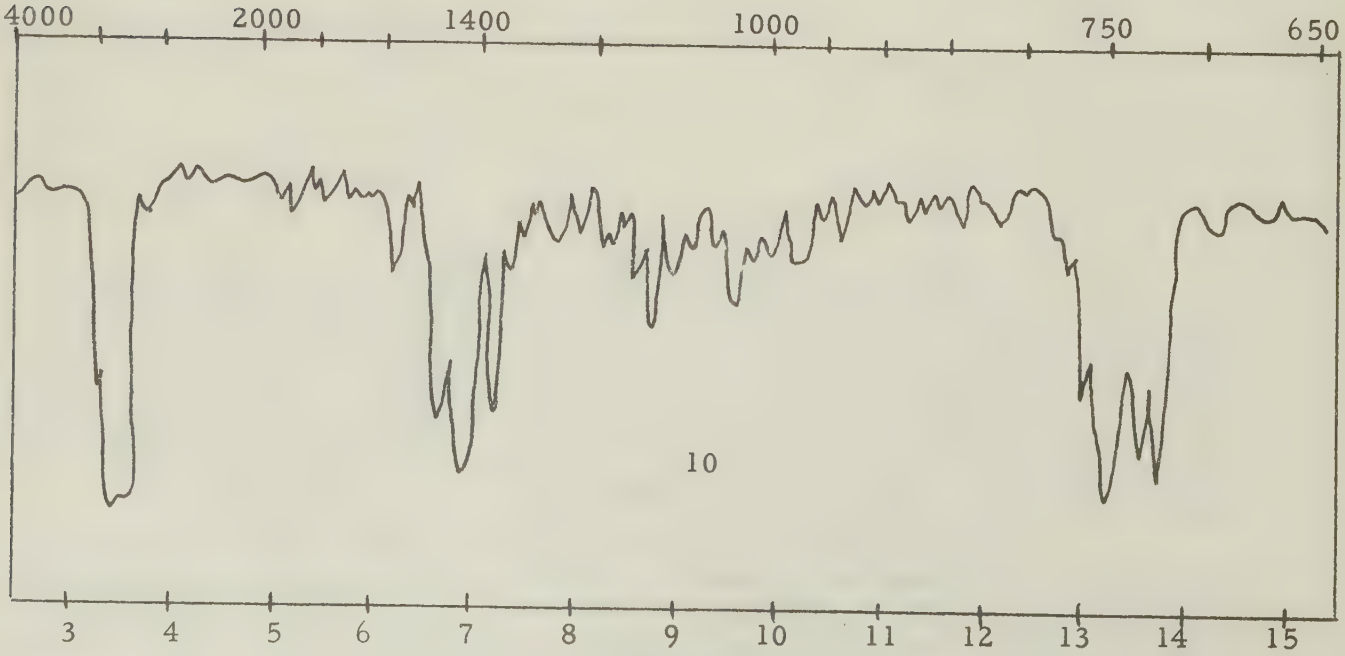




⑨







10

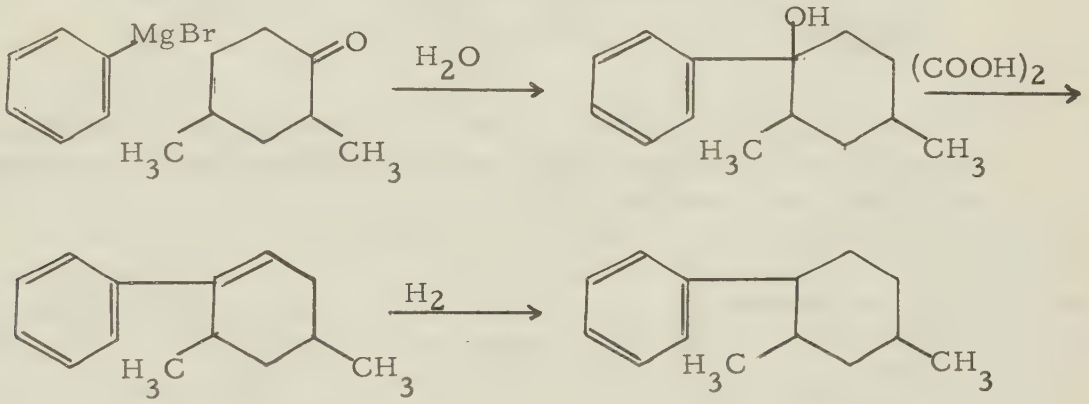
Planche N° (V)

orthotolyl-2 hexahydrobenzylique fournit du méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-1 (?), mais nous ne pouvons ni l'affirmer, ni le prouver.

4° - Déshydratation de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique

Cet alcool a été déshydraté en présence de pentachlorure de phosphore avec un rendement de 43 %. L'ozonolyse du produit de déshydratation ne révèle pas la présence de groupement méthylène terminal. Ce produit de déshydratation s'hydrogène sous pression avec fixation d'une molécule d'hydrogène par molécule de produit.

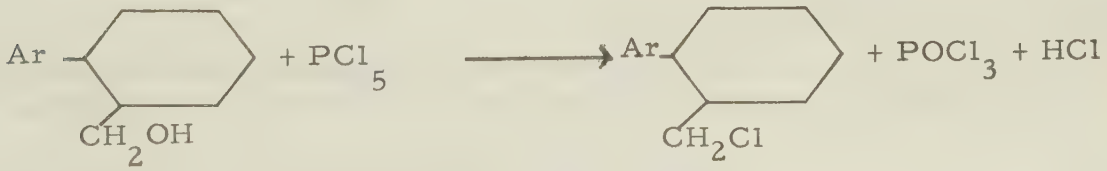
Par analogie avec les trois séries précédentes, nous pensons que la déshydratation de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique donne du diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexène. Pour le prouver, il aurait fallu que nous puissions disposer de diméthyl-2, 4 cyclohexanone pour synthétiser le diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexane, suivant le schéma réactionnel :



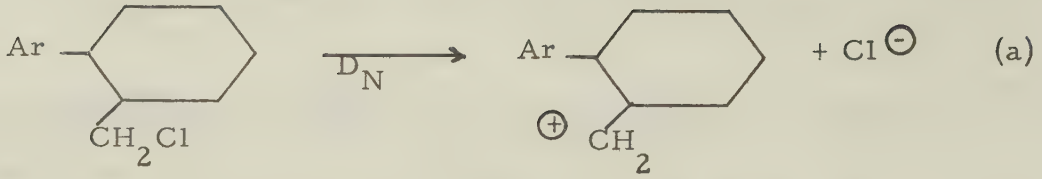
Mécanisme de la déshydratation des alcools β -arylhexahydrobenzyliques (forme cis).

La déshydratation des alcools β -arylhexahydrobenzyliques ou la déchlorhydratation de leurs chlorures se fait suivant un mécanisme $D_N D_E$

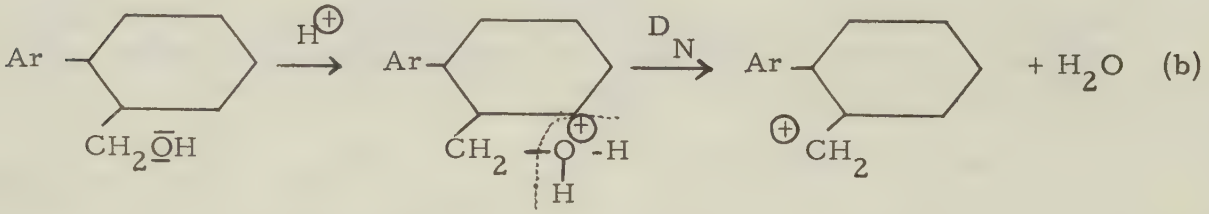
En présence de PCl_5, les alcools β -arylhexahydrobenzyliques donnent le chlorure correspondant :



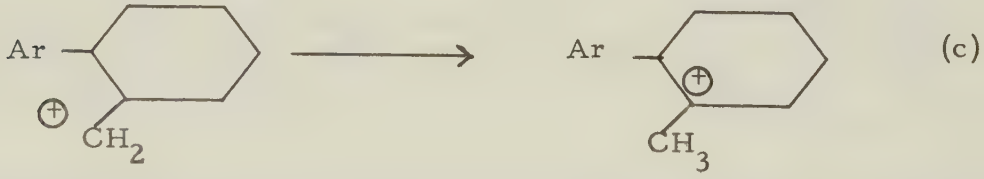
Comme l'ont montré BUCHANAN et RITCHIE pour le chlorure de l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique, ces chlorures sont instables et ne peuvent être isolés. Par chauffage en présence de PCl_5, il se fait un départ nucléofuge de chlore avec formation d'un carbocation actif :



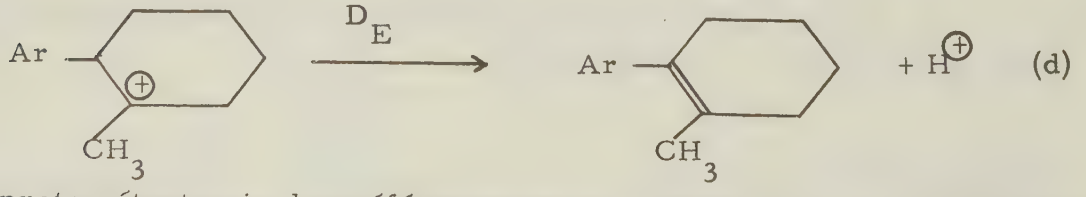
Sous l'action de l'acide polyphosphorique qui joue le rôle de donneur de proton, il y a formation du même carbocation :



Le carbocation formé soit en a) soit en b), du fait de sa structure électronique incomplète, représente un édifice instable susceptible de se réarranger suivant le mécanisme c) :



et de se stabiliser par expulsion d'un proton situé sur un atome de carbone en β et rabattement du doublet libéré suivant le mécanisme d) :



le proton étant pris de préférence sur le carbone portant les hydrogènes les plus mobiles, ici sur le carbone situé en α du noyau aromatique.

PARTIE EXPERIMENTALE

MODES OPERATOIRES

1° - Déshydratation par le pentachlorure de phosphore

La réaction est effectuée dans un ballon de 250 ml à trois tubulures, muni d'un agitateur central, d'une gaine thermométrique, d'une boule à brome et d'un réfrigérant ascendant en communication avec l'extérieur pour permettre l'élimination de l'acide chlorhydrique formé. On place dans le ballon 50 ml de chloroforme et 0, 118 mole de pentachlorure de phosphore. A cette suspension, agitée vigoureusement, on additionne goutte à goutte par la boule à brome, une solution contenant 0, 1 mole de l'alcool à déshydrater et 33 ml de chloroforme. On constate qu'au début de l'addition, le mélange réactionnel devient pâteux puis de plus en plus liquide tandis que la température passe progressivement de 20 à 30° environ. L'addition terminée, le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie jusqu'à reflux du chloroforme, lequel est maintenu pendant une durée qui sera précisée dans chaque cas. Après refroidissement, le chloroforme et l'oxychlorure de phosphore formé sont chassés sous un léger vide. Le résidu est ensuite chauffé sous vide, il vire du jaune-clair au brun violacé très foncé, tandis que le début de la distillation s'accompagne de formation de mousses très abondantes. Le distillat se présente comme un liquide incolore qui vire très rapidement au violet. Ce distillat est lavé avec une solution de carbonate de sodium. Le produit est extrait à l'éther, lavé à l'eau, séché sur sulfate de sodium et distillé après avoir chassé l'éther.

2° - Déshydratation par l'acide polyphosphorique

La réaction est effectuée dans un ballon de 250 ml à trois tubulures, muni d'une agitation centrale, d'une gaine thermométrique, d'un réfrigérant ascendant. L'ouverture restante permettra l'introduction de l'anhydride phosphorique dans le milieu réactionnel. On place dans le ballon l'alcool à déshydrater

(a grammes) avec 5 a ml d'acide phosphorique à 85 %. Le mélange est agité pendant 1 h environ à la température ambiante. Puis on ajoute par petites portions, l'anhydride phosphorique (10 g toutes les 20 mn). Le poids d'anhydride phosphorique utilisé est égal à la moitié du poids d'acide phosphorique soit :

$$\frac{(5a \,.\, 1,70)}{2}$$

Au cours de l'addition, la température monte jusqu'à 70° et se stabilise autour de cette valeur tandis que le milieu réactionnel devient de plus en plus brun. L'addition terminée, le mélange réactionnel est chauffé au bain-marie bouillant pendant 1 h. Après refroidissement, le mélange est hydrolysé sur glace. La phase aqueuse est extraite 3 fois à l'éther. Les différentes phases éthérées réunies sont lavées avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après séchage de la solution éthérée sur sulfate de sodium, le solvant est chassé et le résidu distillé.

3° - Obtention des aryl-1 cyclohexanols-1

Nous avons suivi le mode opératoire général de formation des alcools tertiaires par action d'une cétone sur un organomagnésien mixte.

4° - Obtention des arylcyclohexènes

Nous avons suivi le mode opératoire décrit dans le chapitre I.

5° - Hydrogénation des arylcyclohexènes

On place dans une bombe de 1 litre, le produit à hydrogéner en solution alcoolique avec du Nickel Raney. La bombe fermée est placée sur la secoueuse puis mise sous pression d'hydrogène. Elle est agitée jusqu'à ce que la pression intérieure ne diminue plus. Après avoir purgé la bombe de l'excès d'hydrogène, la solution alcoolique est filtrée pour éliminer le catalyseur. L'alcool éthylique est chassé et le résidu distillé.

6° - Ozonolyse des produits de déshydratation des alcools aryl-2 hexahydrobenzyliques .

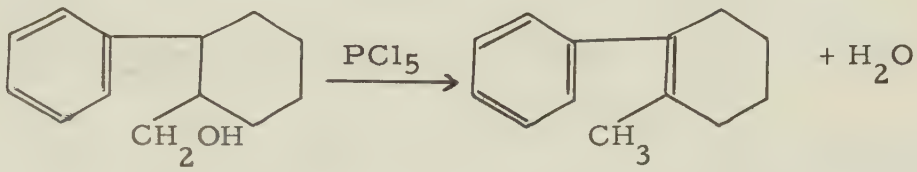
Nous opérons suivant la méthode de DOEUVRE (86) améliorée par NAVES (87) On pèse 1.10^{-4} mole du corps à ozoniser que l'on dilue dans 10 ml de solvant (3 volumes d'acétate d'éthyle + 2 volumes d'acide acétique). On prélève 2 ml de cette solution, on la refroidit aux environs de -12° en y faisant barboter un courant d'oxygène contenant 6 à 7 % d'ozone. Le barbotage dure de 15 à 20 mn On prélève ensuite 1 ml de la solution ainsi traitée que l'on verse dans un ballon jaugé contenant 5 ml de réactif de Gross-Bohle, 17, 5 ml d'acide chlorhydrique (d = 1, 12) et 22, 5 ml d'eau distillée. On agite et complète à 50 ml. En présence de formaldéhyde, il apparaît une coloration violette au bout de 3 ou 4 heures

RESULTATS

A - DESHYDRATATION DE L'ALCOOL PHENYL-2 HEXAHYDROBENZYLIQUE

1° -Obtention du méthyl-1 phényl-2 cyclohexane à partir de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique

a) Déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique par PCl_5



Réactifs - Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (F. 67°) : 19 g (0, 1 mole)
Pentachlorure de phosphore : 24, 6 g
Chloroforme : 83 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 heures. On recueille à la première distillation, sous 8 mm, 13 g de produit entre 100 et 130°. Après le traitement décrit dans le mode opératoire général, on recueille sous 18 mm :

- au-dessous de 122° : 0, 5 g
- 123-130° (palier à 123-4°): 9 g
  Résidu : 2 g

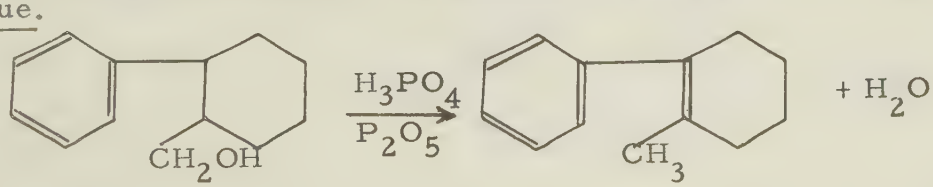
Rendement : 52, 3 %

Méthyl-1 phényl-2 cyclohexène-1 (?)

Liquide incolore ; E_3 = 87-8° ; n_D^{25} = 1, 5480 ; d_{25}^{25} = 0, 968.
R. M. Calc. 55, 97 ; Obs. 56, 60.
Spectre N° 1, planche I, page 60

Analyse : $C_{13}H_{16}$, Calc. % : C 90, 64 H 9, 36
Tr. 90, 58 9, 31.

b) Déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique par l'acide polyphosphorique.



Réactifs - Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (F. 67°) : 19 g (0, 1 mole)
H_3PO_4 : 95 ml
P_2O_5 : 81 g

On recueille à la distillation sous 17 mm :
1 - 115-125° (palier à 118-9°) : 6 g
2 - 125-155° : 0, 5 g environ
3 - 155-170° (palier à 165°) : 9 g

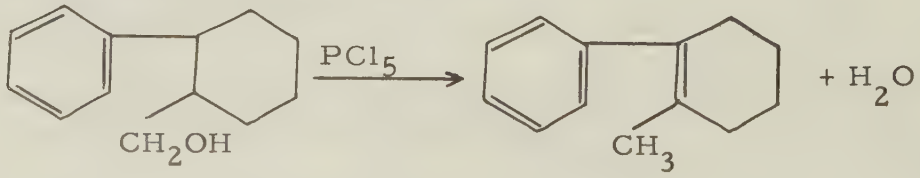
La fraction 1) correspond au produit déshydraté.
La fraction 3) cristallise rapidement, elle correspond à l'alcool non déshydraté.
Rendement sans recyclage : 34, 8 %
Rendement avec recyclage : 66, 2 %

Méthyl-1 phényl-2 cyclohexène-1 (?)

Liquide incolore ; $E_{17-18} = 118-9°$; $n_D^{25} = 1, 5422$; $d_{25}^{25} = 0, 977$.

R.M. Calc. 55, 97 ; Obs. 55, 72.
Spectre N° 2, planche I, page. 60
Analyse : $C_{13}H_{16}$, Calc. % : C 90, 64 H 9, 36
Tr. 90, 55 9, 39.

c) Déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique liquide



Réactifs - Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique (liquide) : 19 g (0, 1 mole)
Pentachlorure de phosphore : 24, 6 g
Chloroforme : 83 ml

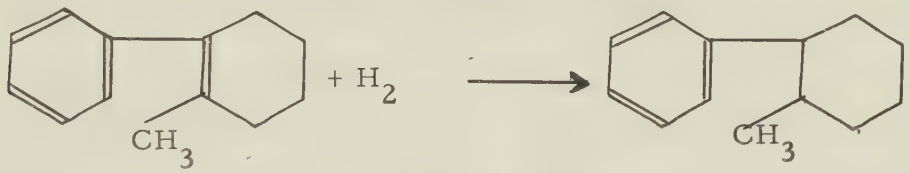
Le mélange réactionnel est chauffé pendant 8 heures. On recueille à la première distillation, sous 12 mm, 10 g de produit entre 115 et 140°. Après le traitement décrit dans le mode opératoire général, on recueille, sous 4-5 mm :

1 - au-dessous de 90° : 0, 5 g
2 - 91-5° : 6 g
Résidu : 2 g
Rendement : 34, 8 %

Méthyl-1 phényl-2 cyclohexène-1 (?)

Liquide incolore ; E_4 = 92° ; n_D^{25} = 1, 5472 ; d_{25}^{25} = 0, 978.
R.M. Calc. 55, 97 ; Obs. 55, 95.
Spectre N° 3, planche II, page. 61

d) Hydrogénation du méthyl-1 phényl-2 cyclohexène-1 (?)



Réactifs - Méthyl-1 phényl-2 cyclohexène-1 (?) : 10 g
Nickel Raney : 3 g
Alcool éthylique : 50 ml

Le produit est hydrogéné pendant 2 h 30 sous une pression initiale de 50 kg /cm^2. L'abaissement de pression étant faible, il n'a pas été possible de l'évaluer avec précision. On recueille à la distillation, sous 2 mm, 7 g de produit hydrogéné entre 75 et 81°.

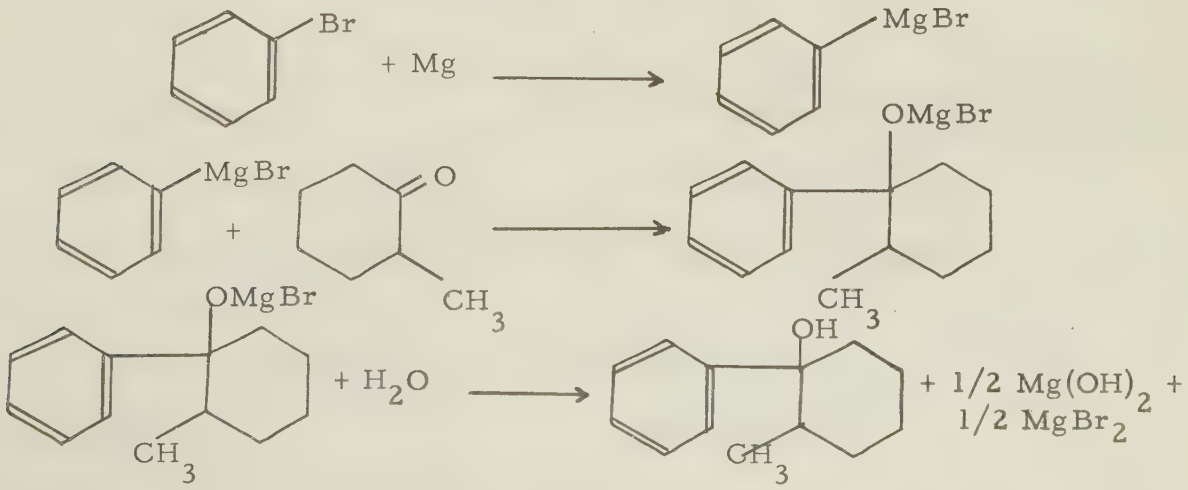
Rendement : 69, 2 %

Méthyl-1 phényl-2 cyclohexane

Liquide incolore, E_2 = 77-8° ; n_D^{25} = 1, 5268 ; d_{25}^{25} = 0, 952.
R.M. Calc. 56, 43 ; Obs. 56, 33.
Spectre N° 5, planche III, page. 66
Analyse : $C_{13}H_{18}$, Calc. % : C 89, 59 H 10, 41
Tr. 89, 70 10, 44

2° - Synthèse du méthyl-1 phényl-2 cyclohexane

a) Phényl-1 méthyl-2 cyclohexanol-1



Réactifs - Bromobenzène : 165 g (1, 05 mole)
Magnésium : 24 g (1 mole)
Méthyl-2 cyclohexanone : 107 g (0, 95 mole)

Nous avons recueilli à la distillation sous 3 mm, 140 g d'alcool entre 100 et 112° (palier 108-9°).

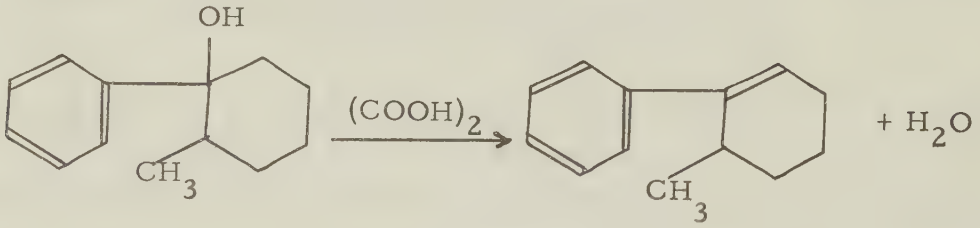
Rendement : 77, 5 %

Phényl-1 méthyl-2 cyclohexanol-1

E_3 = 108-9° ; n_D^{25} = 1, 5365.

Littérature (85) : E_1 = 105-6° ; n_D^{25} = 1, 5359.

b) Méthyl-2 (ou -6) phényl-1 cyclohexène-1



Réactifs - Méthyl-2 phényl-1 cyclohexanol-1 : 140 g
Acide oxalique : 14 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 heures. On recueille à la distillation sous 4 mm, 116 g de produit entre 86 et 93° (palier à 87-88°)

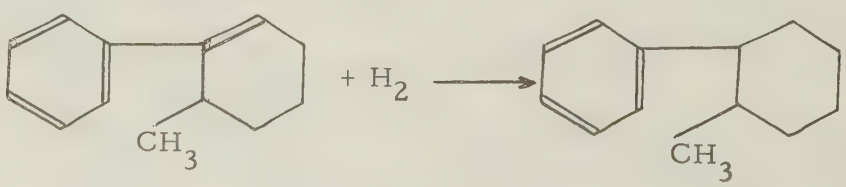
Rendement : 91, 5 %

Méthyl-2 (ou -6) phényl-1 cyclohexène-1

E_3 = 86-7° ; n_D^{25} = 1, 5500 ; d_{25}^{25} = 0, 972.

R. M. Calc. 55, 97 ; Obs. 56, 47.
Analyse : $C_{13}H_{16}$, Calc. % : C 90, 64 H 9, 36
Tr. 90, 71 9, 21.

c) Méthyl-1 phényl-2 cyclohexane



Réactifs - Méthyl-2 (ou -6) phényl-1 cyclohexène-1 : 43 g
Nickel Raney : 10 g
Alcool éthylique : 200 ml

Le produit est hydrogéné pendant 3 h 30 sous une pression initiale de 61 kg/cm^2. On recueille à la distillation sous 4-5 mm :

1 - au-dessous de 90° : 1 g
2 - 91-6° (palier à 92-3°) : 31 g
Rendement : 71,2 %

Méthyl-1 phényl-2 cyclohexane

E_3 = 84-6° ; n_D^{25} = 1,5248 ; d_{25}^{25} = 0,953

R.M. Calc. 56,43 ; Obs. 56,10
Analyse : $C_{13}H_{18}$, Calc. % : C 89,59 H 10,41
Tr. 89,70 10,39
Spectre N° 6, Planche III, page 66.

3° - Comparaison des produits obtenus par les deux voies différentes

a) Méthyl-1 phényl-2 cyclohexène

Matières premières utilisées pour la préparation	Mode d'obtention	E/mm	n_D^{25}	d_{25}^{25}
Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, F. 67°	Déshydratation sur PCl_5	87-8°/3	1,5480	0,968
Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, F. 67°.	Déshydratation sur H_3PO_4-P_2O_5	118-9°/17-18	1,5422	0,977
Alcool phényl-2 hexahydrobenzylique, liquide	Déshydratation sur PCl_5	92°/4	1,5472	0,978
Méthyl-2 phényl-1 cyclohexanol-1	Déshydratation sur $(COOH)_2$	86-7°/3	1,5500	0,972
Littérature (85) (88)		78°/1 115-8°/12	1,5460	0,9699

b) Méthyl-1 phényl-2 cyclohexane

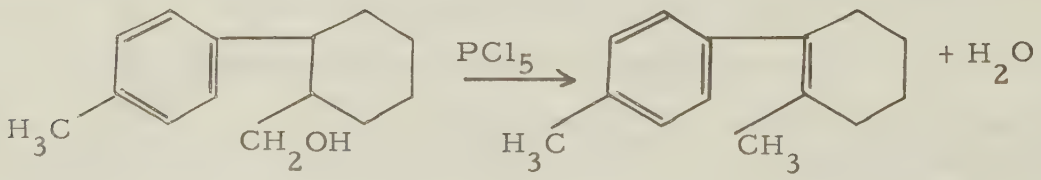
Matières premières utilisées pour la préparation	E/mm	n_D^{25}	d_{25}^{25}
Alcool phényl-2 hexahydro-benzylique	77-8°/2	1, 5268	0, 952
Méthyl-2 phényl-1 cyclohexanol-1	84-6°/3	1, 5248	0, 953
Littérature (89)	91-2°/2	$n_D^{18,5} = 1, 5360$	0, 9569

c) Comparaison des spectres N° 5 et 6, Planche III, page 66
Ces spectres sont identiques.

B - DESHYDRATATION DE L'ALCOOL PARATOLYL-2 HEXAHYDROBENZYLIQUE

1° - Obtention du méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane à partir de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique

a) Déshydratation de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique par PCl_5



Réactifs - Alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique : 20, 4 g (0, 1 mole)
Pentachlorure de phosphore : 24, 6 g
Chloroforme : 83 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 8 heures. On recueille à la première distillation sous 5 mm : 10 g de produit entre 95 et 125°. Après le traitement décrit dans le mode opératoire général, on recueille sous 2 mm :

1 - au-dessous de 94° : quelques gouttes
2 - 94-7° : 7 g
3 - 97-115° : 2 g

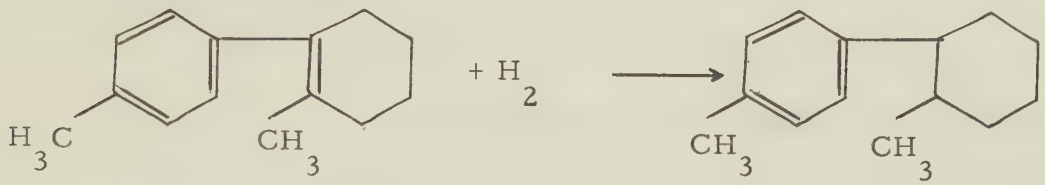
Rendement : 37, 6 %

Méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-1 (?)

Liquide incolore ; E_2 = 95-6° ; n_D^{25} = 1, 5400 ; d_{25}^{25} = 0, 953
R. M. Calc. 60, 58 ; Tr. 61, 17.

Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90, 26 H 9, 74
Tr. 89, 93 9, 60

b) Hydrogénation du méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène -1 (?)



Réactifs - Méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-1 (?) : 6 g
Nickel Raney : 3 g
Alcool éthylique à 95° : 100 ml

Le produit est hydrogéné pendant 4 heures sous une pression initiale de 45 kg/cm2. On recueille à la distillation sous 6-7 mm, 4 g de produit hydrogéné entre 104 et 112° (palier à 107-110°).

Rendement : 65, 8 %

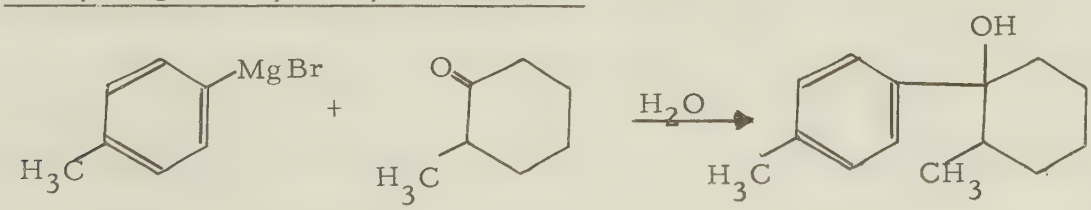
Méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane

Liquide incolore ; Eb_{6-7} = 107-110° ; n_D^{25} = 1, 5290 ; d_{25}^{25} = 0, 944

R. M. Calc. 61, 05 ; Tr. 61, 61.
Spectre N° 7 , Planche IV, page 68
Analyse : $C_{14}H_{20}$, Calc. % : C 89, 29 H 10, 71
Tr. 89, 15 10, 72.

2° - Synthèse du méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane

a) Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1



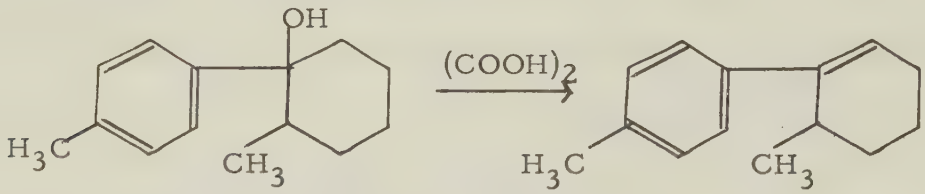
Réactifs - Magnésium : 12 g (0, 5 mole)
Parabromotoluène : 89 g (5 % en excès) dans 125 ml d'éther
Méthyl-2 cyclohexanone : 53 g (5 % en défaut) dans 50 ml d'éther

Nous avons recueilli à la distillation sous 8 mm :
1 - au-dessous 130° (palier vers 50°) ; 17 g
2 - 131-7° (palier à 135°) : 68 g
Rendement 70 %.

Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1

Liquide, Eb_8 = 136 ; n_D^{25} = 1,5340 ; d_{25}^{25} = 1;009.
R.M. Calc. 62,58 ; Tr. 63,03.
Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 82,50 9,82

b) Méthyl-2 (ou -6) paratolyl-1 cyclohexène-1



Réactifs - Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1 : 55 g
Acide oxalique : 5,5 g

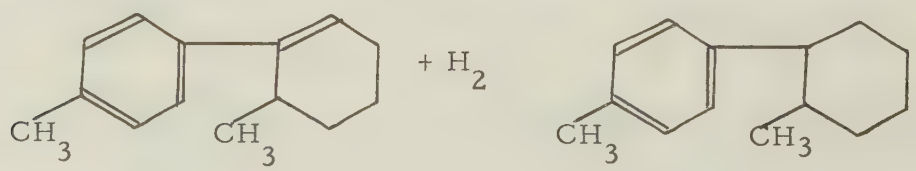
Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 heures. On recueille à la distillation sous 8 mm : 43 g de produit entre 110 et 120° (palier 115-7°).

Rendement 85,6 %

Méthyl-2 (ou-6) paratolyl-1 cyclohexène-1

Liquide, E_6 = 107-8° ; n_D^{25} = 1,5454 ; d_{25}^{25} = 0,958.
R.M. Calc. 60,58 ; Tr. 61,74.
Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90,26 H 9,74
Tr. 90;24 9,50

c) Hydrogénation du méthyl-2 (ou -6) paratolyl-1 cyclohexène-1



Réactifs - Méthyl-2 (ou -6) paratolyl-1 cyclohexène-1 : 30 g
Nickel Raney : 3 g
Alcool éthylique à 95° : 100 ml

Le produit est hydrogéné pendant 3 heures sous une pression initiale de 49 kg/cm^2. On recueille à la distillation sous 5 mm : 27 g de produit entre 110 et 120° (palier à 112-6°).

Rendement : 89 %.

Méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane

Liquide incolore, E_{10} = 120-1° ; n_D^{25} = 1,5250 ; d_{25}^{25} = 0,939.

R.M. Calc. 61,05 ; Tr. 61,44.
Spectre N° 8, Planche IV, page 68
Analyse : $C_{14}H_{20}$, Calc. % : C 89,29 H 10,71
Tr. 89,58 10,46

3° - Comparaison des produits obtenus par les deux voies

a) Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexène

Matière première utilisée pour la préparation	Mode d'obtention	E/mm	n_D^{25}	d_{25}^{25}
Alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique	Déshydratation sur PCl_5	95-6°/2	1,5400	0,953
Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1	Déshydratation sur $(COOH)_2$	107-8°/6	1,5454	0,958

b) Méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane

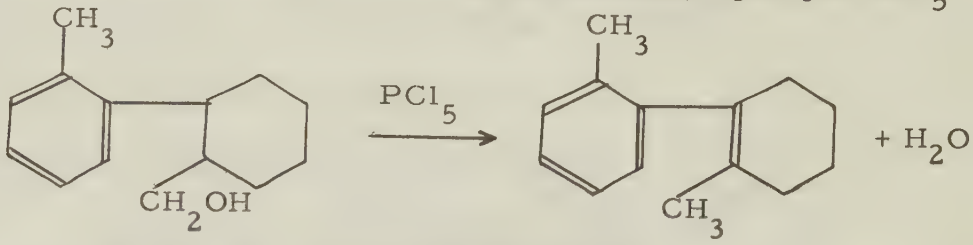
Matière première utilisée pour la préparation	E/mm	n_D^{25}	d_{25}^{25}
Alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique	107-110°/6-7	1,5290	0,944
Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1	120-21°/10	1,5240	0,939
Littérature (83)	259-60°		d^{20}= 0,928

c) Comparaison des spectres N° 7 et 8
Voir Planche IV, page 68

C - DESHYDRATATION DE L'ALCOOL ORTHOTOLYL-2 HEXAHYDRO-BENZYLIQUE

1° - Obtention du méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-1 (?) à partir de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique

Déshydratation de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique par PCl_5



Réactifs - alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique : 20, 4 g (0, 1 mole)
pentachlorure de phosphore : 24, 6 g
chloroforme : 83 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 h 15. On recueille à la première distillation 13 g de produit. Après le traitement habituel décrit dans le mode opératoire général, on recueille sous 2 mm :

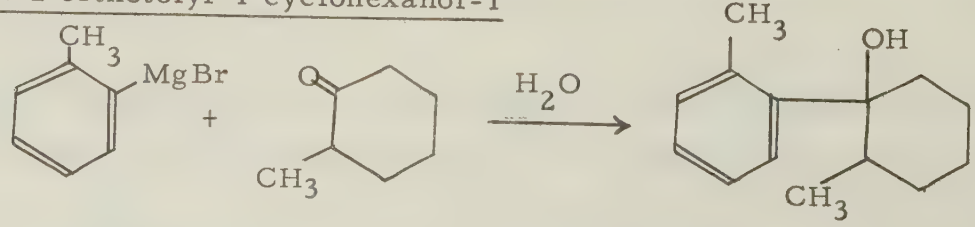
1 - au-dessous de 76° : 0, 5 g
2 - 76-78° : 10 g
Rendement : 53, 7 %

Méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-1 (?)

Liquide incolore ; E_2 = 77-8° ; n_D^{25} = 1, 5378 ; d_{25}^{25} = 0, 950
R. M. Calc. 60, 58 ; Tr. 61, 40.
Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90, 26 H 9, 74
Tr. 90, 32 9, 38.

2° - Synthèse du méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane

a) Méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexanol-1



Réactifs - Magnésium : 12 g (0, 5 mole)
Orthobromotoluène : 89 g (5 % en excès)
Méthyl-2 cyclohexanone : 53 g (5 % en défaut)

Nous avons recueilli à la distillation sous 8 mm :

1 - au-dessous de 130° : 18 g
2 - 131-140° : 62 g
Rendement 64 %

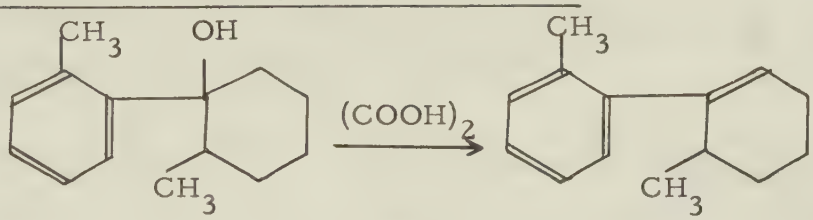
La fraction 2) est impure. Une partie de celle-ci est redistillée pour prendre les constantes de l'alcool et le reste est soumis tel quel à la déshydratation.

Méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexanol-1

Liquide incolore, E_{10} = 135-6° ; n_D^{25} = 1,5362 ; d_{25}^{25} = 1,029.

R.M. Calc. 62,58 ; Obs. 62,02.
Analyse : $C_{14}H_{20}O$, Calc. % : C 82,30 H 9,87
Tr. 82,34 9,94.
Littérature (84) (85) - E_1 117° ; E_{14} = 153-4° ; n^{25} = 1,5377.

b) Méthyl-2 ou (-6) orthotolyl-1 cyclohexène-1



Réactifs - Méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexanol-1 : 49 g
Acide oxalique : 5 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 7 heures. On recueille à la distillation sous 10 mm : 34 g entre 112-120°.
Rendement : 76 %.

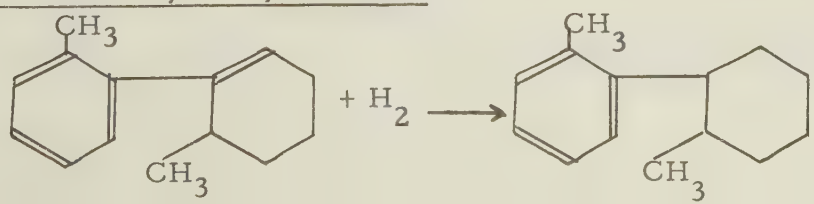
Méthyl-2 (ou -6) orthotolyl-1 cyclohexène-1

Liquide, E_8 = 106-7° ; n_D^{25} = 1,5352 ; d_{25}^{25} = 0,947.

R.M. Calc. 60,58 ; Obs. 61,35.
Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90,26 H 9,74
Tr. 90,45 9,64.
Littérature - E_1 = 91° ; n^{25} = 1,5350 (85)

E_{12} = 158-60° ; d^{20} = 0,961 ; n_D^{20} = 1,5410. (90)

c) Méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane



Réactifs - Méthyl-2 (ou -6) orthotolyl-1 cyclohexène-1 : 20 g
Nickel Raney : 3 g
Alcool éthylique : 100 ml

Le produit est hydrogéné pendant 9 heures sous une pression initiale de 55 kg/cm^2. On recueille à la distillation sous 4 mm : 18 g de produit entre 100 et 110° (palier à 102°).

Rendement 89 %.

Méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane

$E_4 = 102°$; $n_D^{25} = 1,5300$; $d_{25}^{25} = 0,947$.

R.M. Calc. 61,05 ; Tr. 61,48.
Spectre N° 10, Planche V, page 70
Analyse : $C_{14}H_{20}$, Calc. % : C 89,29 H 10,71
Tr. 89,16 10,35

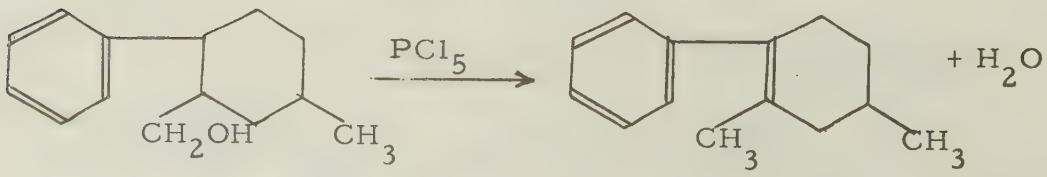
3° - Comparaison des produits obtenus par les deux voies

Méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexène

Matière première utilisée pour la préparation	Mode d'obtention	E/mm	n_D^{25}	d_{25}^{25}
Alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique	Déshydratation sur PCl_5	77-8°/2	1,5378	0,950
Méthyl-2 orthotolyl-1 cyclohexanol-1	Déshydratation sur $(COOH)_2$	106-7°/8	1,5352	0,947

D - DESHYDRATATION DE L'ALCOOL METHYL-5 PHENYL-2 HEXAHYDROBENZYLIQUE

1° - Déshydratation de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique par PCl_5



Réactifs - Alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique : 20, 4 g (0, 1 mole)
Pentachlorure de phosphore : 24, 6 g
Chloroforme : 83 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 5 h. On recueille à la première distillation : 16, 5 g de produit entre 95 et 135° sous 6 mm. Après le traitement décrit dans le mode opératoire général, le bilan de la distillation sous 2-3 mm est le suivant :

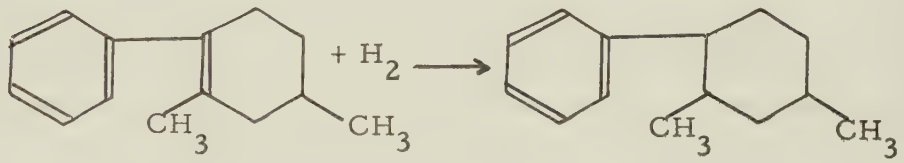
1 - au-dessous de 85° : 1 g
2 - 86-95° : 8 g
3 - 95-110° : 1 g

Rendement 43 %

Diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexène-1 (?)

Liquide incolore ; E_2 = 85° ; n_D^{25} = 1, 5360 ; d_{25}^{25} = 0, 946.
R. M. Calc. 60, 58 ; Obs. 61, 51.
Analyse : $C_{14}H_{18}$, Calc. % : C 90, 26 H 9, 74
Tr. 90, 53 9, 55

2° - Hydrogénation du diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexène-1 (?)



Réactifs - Diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexène-1 : 10 g
Nickel Raney : 3 g
Alcool éthylique à 95° : 100 ml

Le produit est hydrogéné pendant 10 h sous une pression intiale de 40 kg/cm^2. On recueille à la distillation sous 6 mm : 7, 2 g entre 100 et 110° (palier 102-4°).

Rendement : 71, 2 %

Diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexane

Liquide incolore, E_6 = 102-4° ; n_D^{25} = 1, 5200 ; d_{25}^{25} = 0, 936
R. M. Calc. 61, 05 ; Obs. 61, 23.
Analyse : $C_{14}H_{20}$, Calc. % : C 89, 29 H 10, 71
Tr. 89, 04 10, 64.

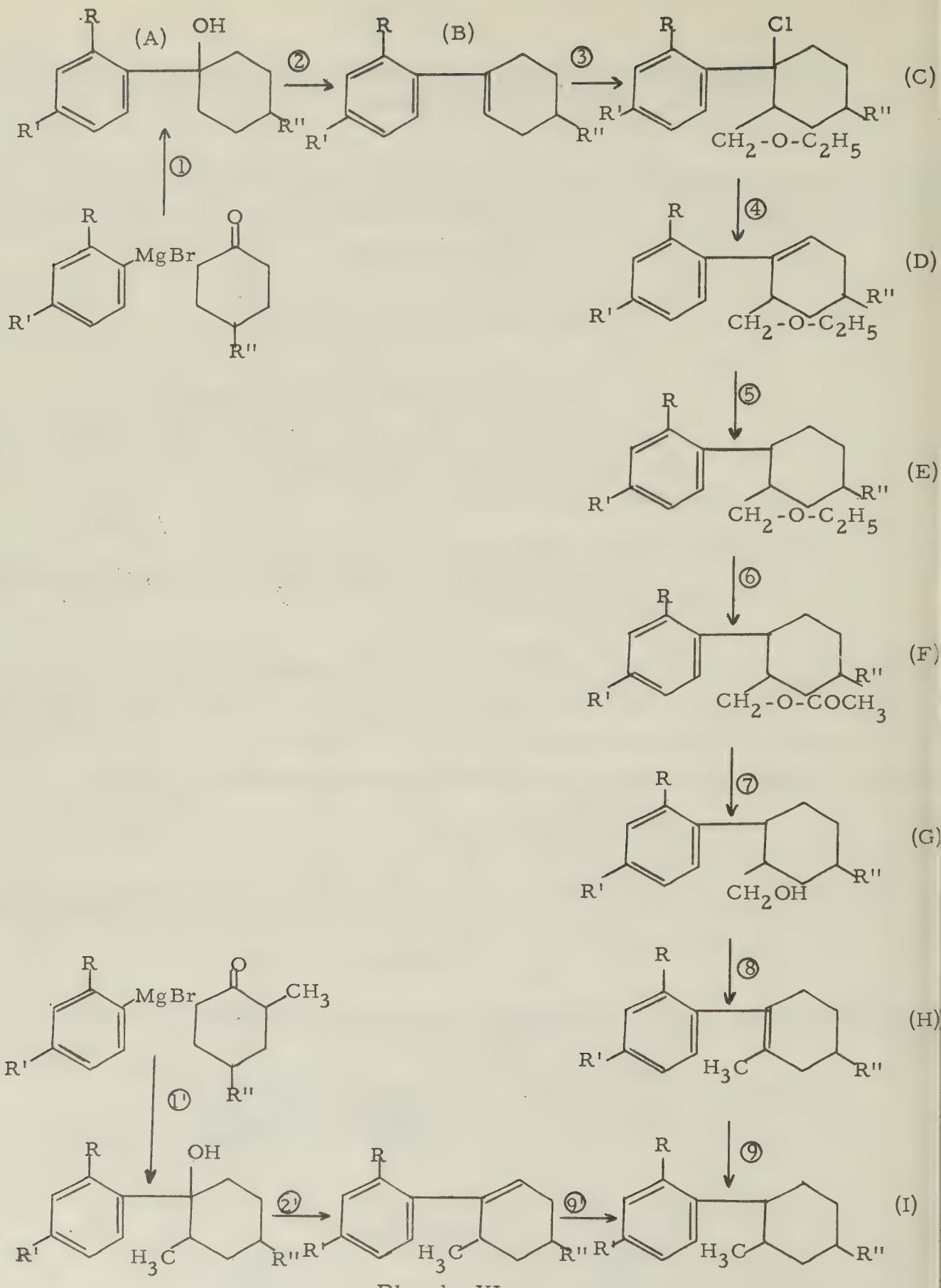

(A)
(B)
(C)
(D)
(E)
(F)
(G)
(H)
(I)
OH
Cl
MgBr
O
CH3
CH2-O-C2H5
CH2-O-COCH3
CH2OH
H3C
R
R'
R''
①
②
③
④
⑤
⑥
⑦
⑧
⑨
①'
②'
③'

Planche VI

CONCLUSION

Nous avons réalisé la série de réactions schématisées dans la Planche VI où les radicaux R, R', R'' sont successivement égaux à :

1) R = R' = R'' = H
2) R = R'' = H ; R' = CH_3
3) R' = R'' = H ; R = CH_3
4) R = R' = H ; R'' = CH_3

L'addition de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les arylcyclohexènes suivant la réaction (3) donne des éthers-oxydes δ-chlorés (C) selon une addition du type trans . Nous n'avons pas pu isoler ces composés par suite de leur déchlorhydratation sous l'influence de la chaleur. Le mécanisme de l'addition stéréospécifique trans impose pour la déchlorhydratation, la formation d'éthers-oxydes δ-éthyléniques. La conformation des produits (C) et la structure des produits (D) sont étayées par de nombreux exemples puisés dans la littérature, mais nous ne nous sommes pas attachés dans cette étude à vérifier ces propositions.

Le passage des aryl-1 cyclohexènes-1 (B) aux alcools β-arylhexahydrobenzyliques (G) par la voie que nous avons décrite donne principalement l'isomère cis pour ces alcools. Grâce aux données de la littérature, nous avons vérifié ce fait dans la première série (R = R' = R'' = H) en obtenant l'alcool cis phényl-2 hexahydrobenzylique, les deux isomères de cet alcool étant décrits d'une façon précise. Il serait intéressant pour compléter ces recherches d'essayer d'obtenir les isomères trans des alcools :

- paratolyl-2 hexahydrobenzylique
- orthotolyl-2 hexahydrobenzylique
- méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique

en s'appuyant sur les données fournies par BUCHANAN et RITCHIE pour préparer l'alcool trans phényl-2 hexahydrobenzylique.

Enfin, l'action du pentachlorure de phosphore ou de l'acide polyphosphorique sur les alcools aryl-2 hexahydrobenzyliques permet l'élimination d'une molécule d'eau avec formation d'aryl-2 méthyl-1 cyclohexènes (H) dont l'hydrogénation donne des hexahydrobiphényles (I).

DEUXIEME PARTIE

ACTION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE ET DE CHLOROMETHYLE SUR LES HYDROCARBURES STYROLENIQUES

PARTIE THEORIQUE

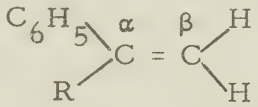
Nous avons vu dans l'exposé bibliographique que le styrène avait été condensé sur le formaldéhyde et sur plusieurs autres aldéhydes. L'action du styrène sur le "trioxyméthylène" en présence d'acide sulfurique ou sur le formaldéhyde en milieu aqueux, toujours en présence d'acide sulfurique, permet d'obtenir le phényl-4 m-dioxanne dont l'hydrogénation fournit le phényl-3 propanol-1.

L'action du formaldéhyde sur l'α -méthylstyrène est plus complexe parce qu'ici la double liaison peut se déplacer grâce à la présence du groupement méthyle. L'obtention du phényl-4 méthyl-4 m-dioxanne permet de préparer par hydrogénation le phényl-3 butanol-1

Pour notre part, nous avons envisagé d'étudier l'action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur le styrène (I) et sur l' α -méthylstyrène (II) :

C_6H_5-CH=CH_2 (I) C_6H_5-C(CH_3)=CH_2 (II)

Ces deux hydrocarbures aromatiques à chaîne latérale éthylénique possèdent une double liaison terminale inégalement substituée. Ces deux composés peuvent être représentés de la façon suivante :



La liaison éthylénique est très sensible aux attaques électrophiles malgré la conjugaison apportée par le noyau aromatique qui diminue la réactivité du fait de la stabilisation apportée par la résonance. L'attaque se produira en β suivant le schéma :

Dès lors, l'action de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle se fera suivant un processus tout à fait identique à celui exposé dans le Chapitre II de la première partie de ce travail. Nous devons donc obtenir les deux éthers-oxydes γ-chlorés (III) et (IV) :

$$C_6H_5\text{-}CHCl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OC_2H_5 \qquad (III)$$

$$C_6H_5\text{-}C(CH_3)(Cl)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 \qquad (IV)$$

Seul le composé (III) a pu être isolé. L'éther-oxyde γ-chloré (IV) obtenu à partir de l'α-méthylstyrène, possédant un chlore tertiaire très mobile, se déchlorhydrate sous l'action de la chaleur et il est impossible d'isoler ce composé par distillation.

L'α-méthylstyrène s'est révélé beaucoup plus réactif que le styrène vis à vis de $C_2H_5\text{-}O\text{-}CH_2Cl$. Comme nous le verrons dans la partie expérimentale, nous avons dû opérer à très basse température avec l'α-méthylstyrène pour éviter la formation de composés hautement condensés en carbone.

En vue de vérifier le sens de l'addition de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle, sur les hydrocarbures styroléniques, nous avons fait subir aux composés (III) et (IV), un certain nombre de transformations.

1° - Déchlorhydratation par la potasse alcoolique

Nous espérions ainsi obtenir les deux éthers-oxydes β-éthyléniques (V) et (VI) :

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 \qquad (V)$$

$$C_6H_5\text{-}C(CH_3){=}CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 \qquad (VI)$$

la réaction se faisant suivant un mécanisme D_ED_N par départ d'un proton sous l'action de la potasse, suivi d'un départ nucléofuge du chlore. En réalité, la réaction est plus complexe et le solvant, ici l'alcool éthylique, intervient comme réactif.

a) Etude de la déchlorhydratation de (III)

La réaction de déchlorhydratation est accompagnée d'une substitution D_NA_E par départ nucléofuge du chlore et attaque du solvant :

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 \xrightarrow{D_N} C_6H_5\text{-}\overset{\displaystyle \oplus}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle \overset{\displaystyle \oplus}{O}\text{-}H}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H^{\oplus}$$

Le carbocation $C_6H_5\text{-}\overset{\displaystyle \oplus}{CH}\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$ peut aussi se stabiliser

par départ électrofuge d'un proton en β et rabattement du doublet libéré en donnant naissance à l'oléfine : C_6H_5-CH=CH-CH_2-O-C_2H_5.

Nous pensons donc que l' action de la potasse alcoolique sur le composé (III) nous a fourni un mélange inséparable à la distillation :

- d'éthoxy-3 phényl-1 propène-1 (V)
- de diéthoxy-1, 3 phényl-1 propane (Va)

En effet,

- l'analyse du produit de déchlorhydratation donne des pourcentages de carbone et d'hydrogène intermédiaires entre ceux des produits (V) et (Va) :

Produits	% C	% H
$C_{11}H_{14}O$ (V)	81, 44	8, 70
$C_{13}H_{20}O_2$ (Va)	74, 96	9, 68
Analyse : Trouvé	77, 96	9, 00

- la chromatographie en phase vapeur montre la présence de deux produits : Planche VII, N° 1, page 96.
- l'hydrogénation du produit de déchlorhydratation viendra confirmer notre hypothèse.

b) Etude de la déchlorhydratation de (IV)

Dans ce cas également nous n'avons pas pu obtenir l'éther-oxyde β -éthylénique (VI) à l'état pur ; cependant, la déchlorhydratation est de loin la réaction principale, comme le montrent d'une part, le résultat de l'analyse du produit de déchlorhydratation :

$C_{12}H_{16}O$; Calc. % : C 81, 77 H 9, 15
Tr. 81, 21 9, 00

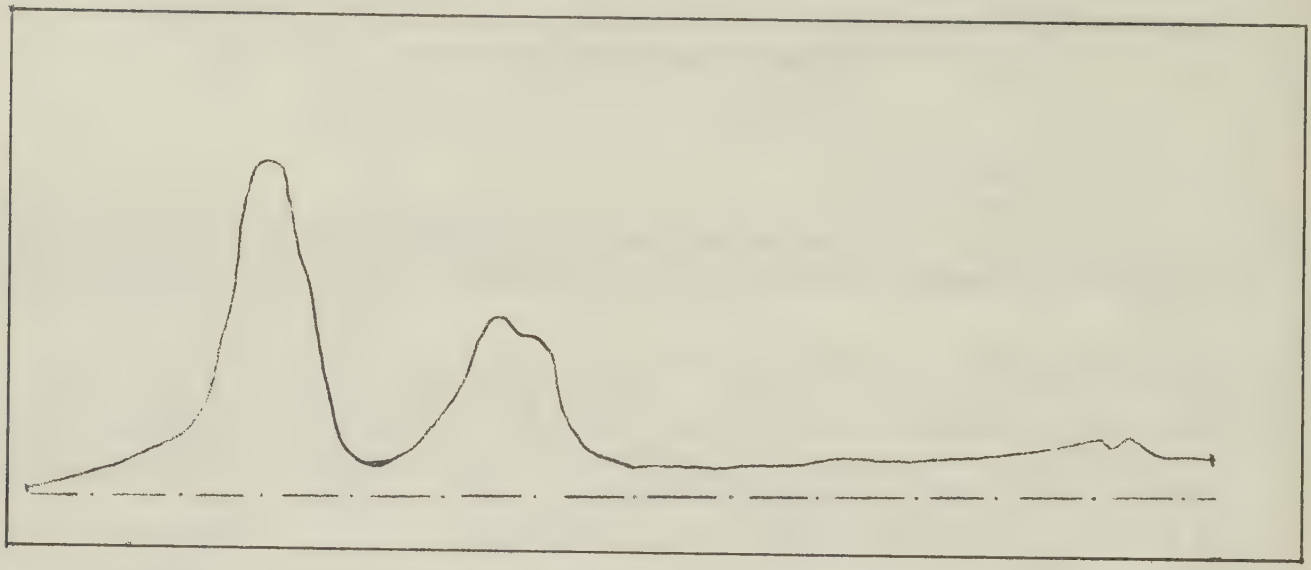
et d'autre part, la chromatographie en phase vapeur : Planche VII, N° 2, page 96.

2° - Hydrogénation

a) Du mélange (V) et (Va)

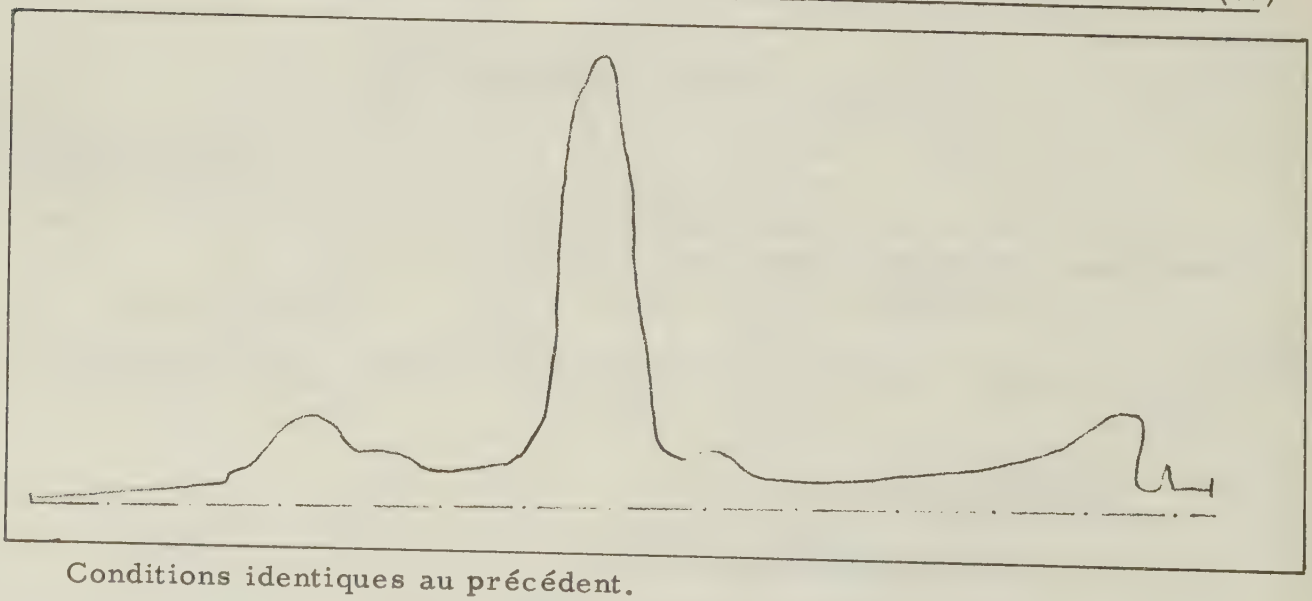
Afin d'obtenir le phényl-1 éthoxy-3 propane (VII), nous avons hydrogéné sous pression et à froid le mélange contenant les composés (V) et (Va). Le produit (V) s'hydrogénant facilement et le produit (Va) possédant une fonction éther-oxyde s'hydrogénolysant aisément, nous avons obtenu un seul et même produit répondant à la formule brute : $C_{11}H_{16}O$.

N° 1 - Chromatogramme du produit de déchlorhydratation de (III)



Conditions - Colonne de 4 m. Phase stationnaire : polyéthylèneglycol sur brique. Débit d'hydrogène : 4, 5 litre/heure. T = 189°C.

N° 2 - Chromatogramme du produit de déchlorhydratation de (IV)



Conditions identiques au précédent.

Planche VII

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5$$

$$C_6H_5\text{-}CH(OC_2H_5)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}C_2H_5 + EtOH$$

Cette hydrogénolyse peut être rapprochée de celle du phényl-4 m-dioxanne qui donne, en présence d'hydrogène, le phényl-3 propanol-1 :

$$C_6H_5\text{-}CH(O\text{-}CH_2\text{-}O)\text{-}CH_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$$

b) Hydrogénation du composé (VI) impur

Celle-ci a été effectuée sous pression et à froid et nous avons obtenu l'éthoxy-1 phényl-3 butane (VIII).

3° - Hydrolyse de la fonction éther-oxyde

Celle-ci a été effectuée par l'acide bromhydrique en solution azéotropique, bien que moins efficace que l'acide iodhydrique. Nous avons ainsi obtenu:

- le bromo-1 phényl-3 propane (IX)
- le bromo-1 phényl-3 butane (X)

L'hydrolyse de l'éthoxy-3 phényl-1 butane s'est révélée difficile et a demandé un chauffage prolongé.

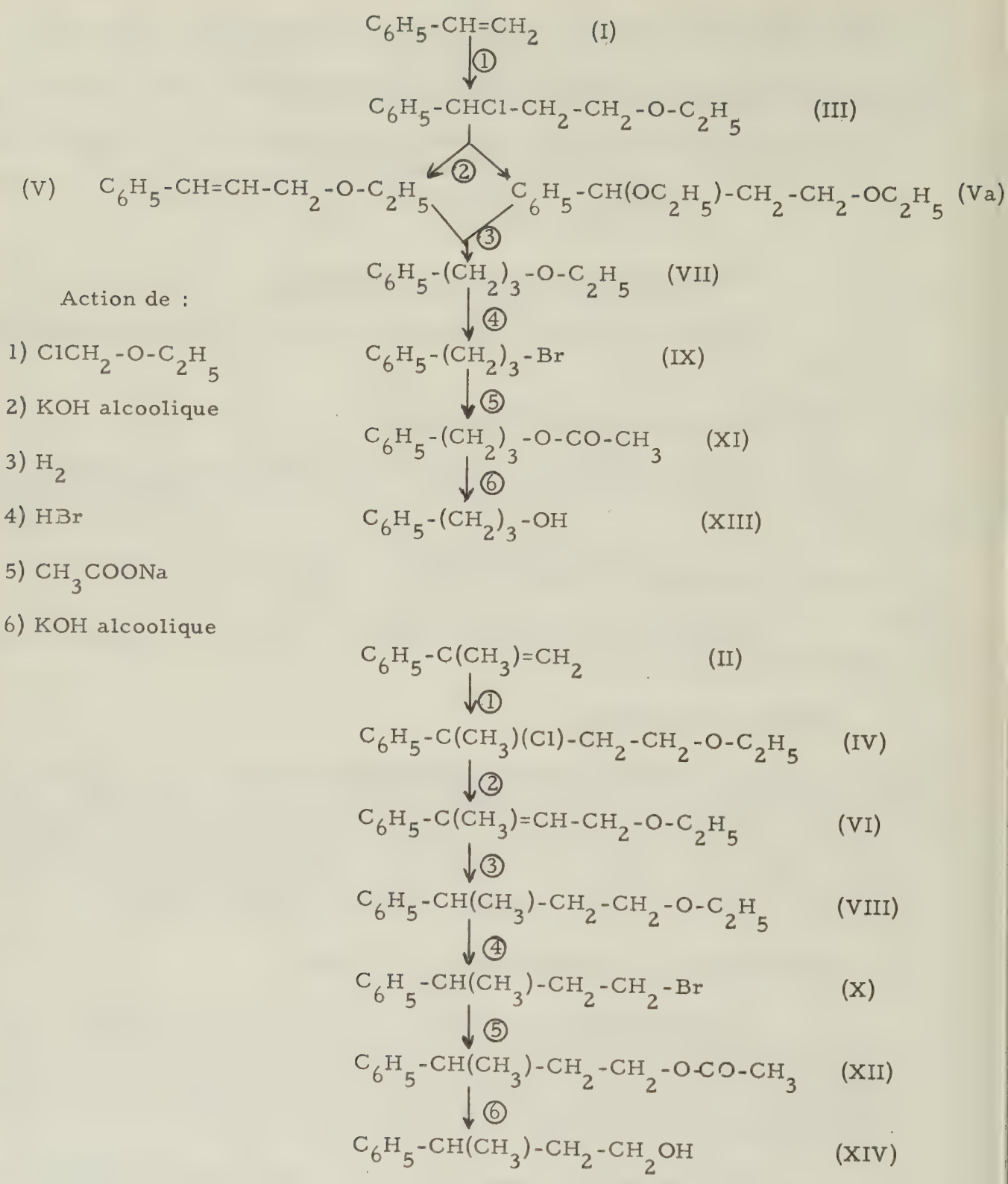
4° - Passage aux acétates

En traitant le bromo-1 phényl-3 propane par l'acétate de sodium en solution acétique, nous avons préparé l'acétate du phényl-3 propanol-1 (XI). Un traitement analogue sur le bromo-1 phényl-3 butane ne nous a pas permis de transformer intégralement le bromure en acétate correspondant malgré un chauffage prolongé. Le résidu de cette opération, traité par l'acétate d'argent, nous a permis d'isoler l'acétate du phényl-3 butanol-1 (XII) à l'état pur.

5° - Obtention des alcools primaires β -aryliques

La saponification des acétates (XI) et (XII) nous a permis d'isoler le phényl-3 propanol-1 (XIII) et le phényl-3 butanol-1 (XIV). La comparaison des constantes des produits ainsi obtenus avec celles de la littérature nous permet d'affirmer que le sens de l'addition de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les hydrocarbures styroléniques est bien celui que nous avons envisagé.

En résumé, nous avons réalisé les deux séries de réactions suivantes :



Les composés (III), (VII), (IX) (XI) et (XIII) dans la première série et les composés (VIII) (X) (XII) et (XIV) dans la deuxième série ont été isolés à l'état pur.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - MODES OPERATOIRES GENERAUX

1° - Condensation de C_2H_5-O-CH_2Cl sur les hydrocarbures styroléniques.

a) Sur le styrène

Nous avons condensé le styrène sur l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle à une température située vers -10°. Après hydrolyse, le produit de condensation a été traité suivant le mode opératoire décrit dans la première partie (Chapitre II). Une fois l'éther chassé, le résidu a été soumis à la distillation et nous avons obtenu dans ces conditions l'éther-oxyde σ-chloré avec un bon rendement.

b) sur l' α-méthylstyrène

Dans ce cas, nous n'avons pas pu isoler l'éther-oxyde σ-chloré par distillation ; celle-ci s'accompagne d'une décomposition et le produit obtenu a un pourcentage de chlore très inférieur à celui attendu. Un premier essai de condensation effectué vers -10° nous a fourni une quantité importante de produits à point d'ébullition élevé, aussi avons-nous réalisé cette réaction à basse température (-45 à -50°) en refroidissant par un bain carboglace-acétone. Dans ces conditions, le mélange réactionnel ne se colore pas en brun comme dans tous les essais de condensation que nous avons vus, mais devient de plus en plus visqueux au fur et à mesure que se poursuit l'addition sur l' α-méthylstyrène. Après le traitement habituel, le résidu de la condensation a été soumis tel quel à la déchlorhydratation.

2° - Déchlorhydratation

Celle-ci a été effectuée par un chauffage à reflux en présence de potasse alcoolique soit sur l'éther-oxyde σ-chloré dans le cas de la condensation sur le styrène, soit sur le résidu de la condensation dans le cas de l' α-méthyl-

styrène. Après refroidissement, le milieu réactionnel est neutralisé par de l'acide sulfurique dilué et le sulfate de potassium formé est éliminé par filtration. L'alcool est chassé et le résidu est repris à l'éther. La phase éthérée est lavée à l'eau, puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est chassé et le produit de déchlorhydratation est distillé.

3° - Hydrogénation

L'hydrogénation sous la pression ordinaire nous ayant donné de mauvais résultats, nous avons hydrogéné sous pression à froid le produit de déchlorhydratation, suivant le mode opératoire décrit dans la première partie (Chapitre IV).

4° - Hydrolyse de la fonction éther-oxyde

L'éther oxyde est chauffé à reflux avec 10 fois son poids d'acide bromhydrique azéotropique pendant une durée qui sera précisée dans chaque cas. Le bromure formé est entraîné à la vapeur d'eau puis décanté. La phase aqueuse est extraite une fois au benzène. Les différentes fractions contenant le bromure sont réunies et lavées à l'eau. Le benzène est chassé et le résidu est soumis à la distillation.

5° - Obtention des acétates à partir des bromures

Après dissolution à chaud de l'acétate de sodium dans l'acide acétique, on ajoute le bromure et le mélange réactionnel ainsi obtenu est chauffé à reflux. Après refroidissement, l'acide acétique est chassé sous vide et le résidu est repris à l'eau et à l'éther. Après décantation, la phase aqueuse est extraite une fois à l'éther. Les différentes phases éthérées réunies sont lavées avec une solution de bicarbonate de sodium, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Elles sont séchées sur sulfate de sodium. Une fois l'éther chassé, l'acétate est distillé. Le traitement, en présence d'acétate d'argent, est effectué suivant le même mode opératoire.

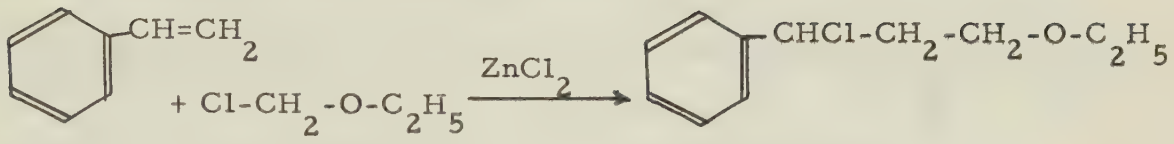
6° - Saponification des acétates

Nous avons suivi le mode opératoire décrit dans la première partie (Chapitre III).

B - RESULTATS

I - A partir du styrène

1° - Condensation



Réactifs - Styrène : 104 g (1 mole)
Ether-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle : 126 g (1, 33 mole)
Chlorure de zinc : 10 g

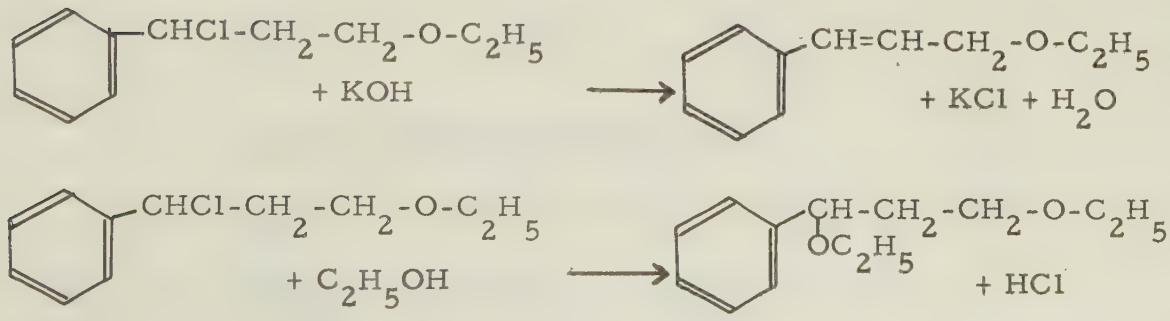
L'addition du styrène est effectuée à une température inférieure à -8°. Elle dure 2 h 15. Cette addition terminée, le mélange réactionnel est abandonné pendant 1 heure sous agitation en maintenant la température inférieure à -10°. On recueille à la distillation sous 13 mm :

1 - au-dessous de 120° : 1 g
2 - 120-7° (palier 123-5°) : 167 g
3 - 128-200° : 12 g
Rendement : 84, 1 %

Chloro-1 éthoxy-3 phényl-1 propane

Liquide incolore, E_{13} = 123-4° ; n_D^{25} = 1, 5052 ; d_{25}^{25} = 1, 042.
R.M. Calc. 55, 91 ; Obs. 56, 69
Analyse : $C_{11}H_{15}ClO$; Calc. % : Cl_2 : 17, 84 ; Tr. 18, 35 - 17, 87.

2° - Déchlorhydratation



Réactifs - Chloro-1 éthoxy-3 phényl-1 propane : 45 g
Potasse : 25 g
Alcool éthylique : 200 ml

Le mélange réactionnel est chauffé pendant 15 h. On recueille à la distillation sous 13-14 mm :

1 - au-dessous de 114° : 0,5 g
2 - 114-120° (palier 116-7°) : 35 g

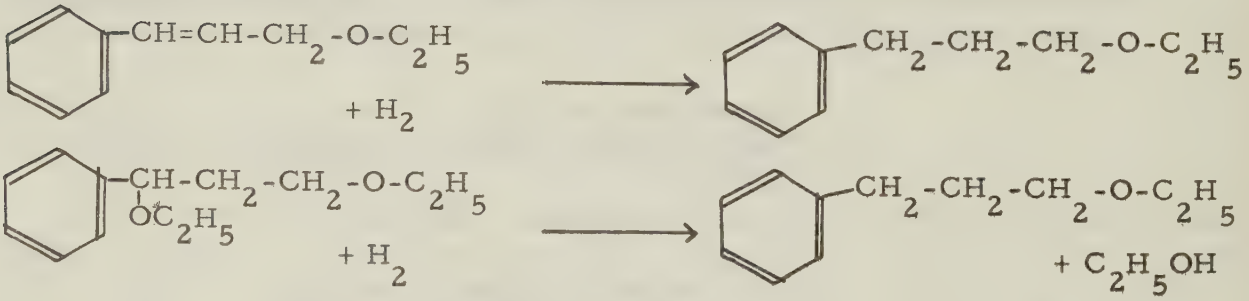
La fraction 2) correspond au mélange inséparable d'éthoxy-3 phényl-propène-1 (V) et de diéthoxy-1, 3 phényl-1 propane (Va).

Les constantes de cette fraction sont les suivantes : $E_{13} = 117°$; $n_D^{25} = 1,5160$; $d_{25}^{25} = 0,963$.

Analyse : $C_{11}H_{14}O$ (V) ; Calc. % C : 81,44 H 8,70
Tr. 77,96 9,00.

$C_{13}H_{20}O_2$ (Va) : Calc. % : C 74,96 H 9,68
Tr. 77,96 9,00

3° - Hydrogénation



Réactifs - Ethoxy-3 phényl-1 propène-1 : 45 g
Diéthoxy-1, 3 phényl-1 propane
Nickel Raney : 3 g
Alcool éthylique : 200 ml

L'hydrogénation est effectuée sous une pression initiale de 40 kg/cm^2. Elle dure 8 heures. On recueille à la distillation sous 13 mm :

1 -96-102° : 35 g $n^{25} = 1,4845$
2 -103-109° : 5 g $n^{25} = 1,4825$.

Ethoxy-3 phényl-1 propane

$E_{13} = 100°$; $n_D^{25} = 1,4843$; $d_{25}^{25} = 0,919$.

Analyse : $C_{11}H_{16}O$; Calc. % C : 80,44 H. 9,83
Tr. 80,28 9,86.

Littérature - $E_{10} : 90-5°$; $n_D^{23} = 1,4938$ (91) ; $d_{15}^{15} = 0,924$ (92).

4° - Hydrolyse de la fonction éther-oxyde

Réactifs - Ethoxy-3 phényl-1 propane : 36 g
Acide bromhydrique à 48 % : 360 g

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 14 heures. On recueille à la distillation sous 15 mm :

1 - au-dessous de 106° : 1 g
2 - 106-109° : 25 g

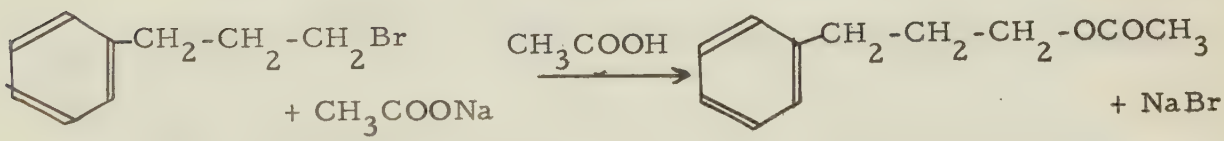
Rendement : 57, 3 %

Bromo-3 phényl-1 propane

$E_{15} = 108°$; $n_D^{25} = 1,5407$; $d_{25}^{25} = 1,295$.
R. M. Calc. 47, 93 ; Obs. 48, 41.
Analyse : $C_9H_{11}Br$, Calc. % : Br_2 : 40, 14 ; Tr. 40, 13 - 40, 24.

Littérature - (93) $E_{10} = 109°$; $E_{20} = 120\text{-}2°$; $n_D^{25} = 1,5540$; $d_4^{25} = 1,3106$.

5° - Obtention de l'acétate du phényl-3 propanol-1



Réactifs - Bromo-3 phényl-1 propane : 20 g
Acétate de sodium : 9 g
Acide acétique : 35 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 30 h. On recueille à la distillation sous 15 mm : 15 g de produit entre 115 et 122° (palier à 117°).

Rendement : 83, 7 %

Acétate du phényl-3 propanol-1

$E_{15} = 117°$; $n_D^{25} = 1,4975$; $d_{25}^{25} = 1,040$.

R. M. Calc. 50, 93 ; Obs. 50, 28.
I. S. Calc. 314 ; Tr. 304.

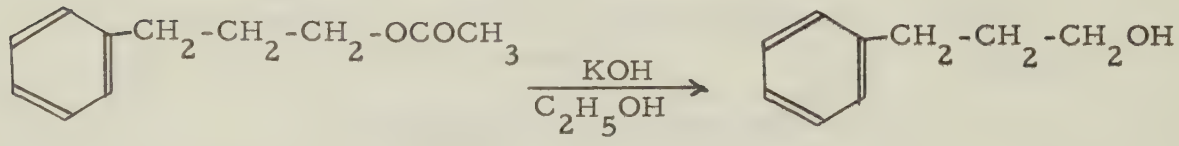
Littérature - (94) $E_1 = 87°$; $n_D^{26} = 1,4945$; $d^{27} = 1,024$.

Le produit ainsi obtenu contient encore une petite quantité de bromo-3 phényl-1 propane. Nous l'avons utilisé tel quel afin de préparer le phényl-3 propanol-1. La durée de chauffage utilisée ici est donc insuffisante. Dans un premier essai, après un chauffage de 7 heures, nous avions isolé un produit dont les constantes étaient :

$$E_{13} = 111\text{-}113° \quad ; \quad n_D^{25} = 1,5193 \quad ; \quad d_{25}^{25} = 1,169.$$

qui contenait donc encore beaucoup de bromo-3 phényl-1 propane ; ce qui montre la grande stabilité du brome de ce composé.

6° - Saponification de l'acétate du phényl-3 propanol-1



Réactifs - Acétate du phényl-3 propanol-1 : 13 g
Potasse : 10 g
Alcool éthylique : 100 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 7 heures. On recueille à la distillation sous 13 mm : 8 g de produit entre 110 et 120°.

Rendement : 80 %.

Phényl-3 propanol-1

$$E_{13} = 114\text{-}118° \quad ; \quad n_D^{25} = 1,5200 \quad ; \quad d_{25}^{25} = 0,988$$

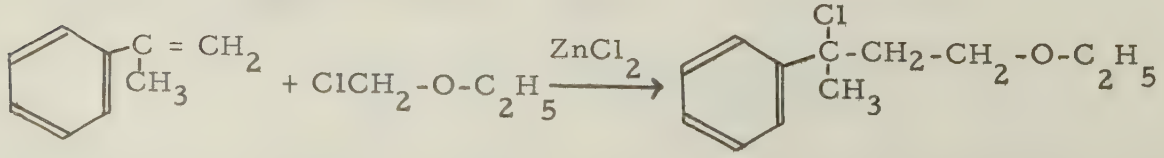
Dinitro-3,5 benzoate - F = 86-7° (alcool éthylique à 95°).
Para-nitrobenzoate - F = 46° (alcool éthylique à 95°).

Littérature - $E_{16} = 119\text{-}125°$ (95) ; $n_D^{19} = 1,5270$ (95) ; $d_4^{18} = 1;0017$ (96).

Dinitro-3,5 benzoate - F = 91° (95)
Paranitrobenzoate - F = 46° (97).

2° - A partir de l' α-méthylstyrène

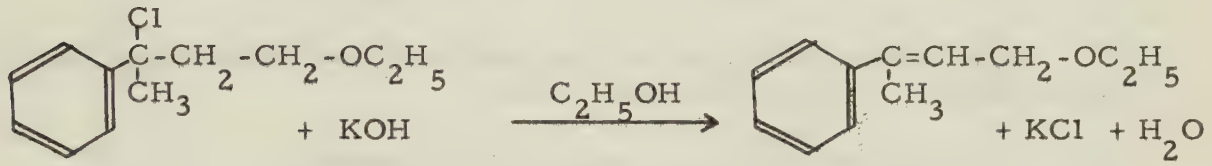
1° - Condensation



Réactifs - α-méthylstyrène : 118 g (1 mole)
Ether-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle : 126 g (1, 33 mole)
$ZnCl_2$: 10 g

L'addition de l' α-méthylstyrène est effectuée à une température comprise entre -45 et -50° ; elle dure 35 mn. Cette addition terminée, le mélange réactionnel est abandonné pendant 2 h sous agitation à une température inférieure à -60°. Après le traitement habituel, le poids du résidu est de 155 g.

2° - Déchlorhydratation



Réactifs - Résidu de la condensation : 155 g
Potasse : 100 g
Alcool éthylique : 800 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 4 h. On recueille à la distillation sous 15 mm :

1 - au-dessous de 113° : 5 g
2 - 114-130° : 120 g
3 - 130-150° : 5 g

La fraction 2) redistillée a les constantes suivantes :

$E_{14} = 115\text{-}6°$; $n_D^{25} = 1,5132$; $d_{25}^{25} = 0,950$.

L'éthoxy-1 phényl-3 butène-2 obtenu ainsi n'est pas rigoureusement pur comme le montrent l'analyse et la chromatographie en phase vapeur.

Analyse : $C_{12}H_{16}O$, Calc. % : C 81, 77 H 9, 15
Tr. 81, 21 9, 00.

Littérature - A notre connaissance un seul auteur (98) signale avoir obtenu un composé de formule brute $C_{12}H_{16}O$ auquel il attribue la structure de l'éthoxy-1 phényl-3 butène-2. Celui-ci a été obtenu à partir du méthyl, éthyl, phényl carbinol ; la bromuration de cet alcool donne le bromo-2 phényl-3 butène-2 qui, par débromhydratation donne un hydrocarbure allénique. L'action de l'alcool éthylique sur cet allène donnerait l'éthoxy-1 phényl-3 butène-2. Les constantes obtenues pour ce composé par cette méthode sont les suivantes :

$E_{1,5} = 90,5\text{-}91°$; $n_D^{20} = 1,5382$; $d_4^{20} = 0,9966$.

Ces valeurs sont éloignées de celles que nous avons mesurées.

3° - Hydrogénation

Réactifs - Ethoxy-1 phényl-3 butène-2 : 73 g
Nickel Raney : 10 g
Alcool éthylique : 100 ml

L'hydrogénation est effectuée sous une pression initiale de 49 kg/cm2
On recueille à la distillation sous 14 mm :

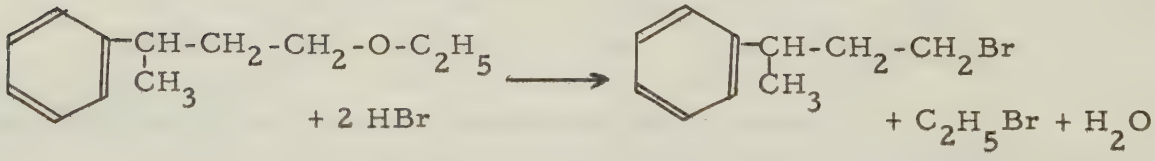
1 - 100-110° : 58 g $n^{21} = 1,4890$
2 - 110-123° : 10 g $n^{21} = 1,4950$
Rendement : 78, 5 %

Ethoxy-1 phényl-3 butane

$E_{14} = 103°$; $n_D^{25} = 1,4852$; $d_{25}^{25} = 0,917$.

Analyse : $C_{12}H_{18}O$, Calc. % : C 80, 85 H 10, 18
Tr. 80, 78 10, 18.

4° - Hydrolyse de la fonction éther-oxyde



Réactifs - Ethoxy-1 phényl-3 butane : 58 g
Acide bromhydrique à 48 % : 680 g

Après un chauffage à reflux de 15 h, on obtient un produit dont le pourcentage de brome est de : 28, 43 %; après un nouveau chauffage de 19 h, le pourcentage de brome est de 36, 31 % alors que le pourcentage théorique de brome pour le bromo-1 phényl-3 butane est de 37, 49 %. Ce qui montre la difficulté d'hydrolyser la fonction éther-oxyde de l'éthoxy-1 phényl-3 butane.

On recueille à la distillation sous 15 mm : 52 g de produit entre 113 et 115°.

Rendement : 74, 8 %

Les constantes de ce bromo-1 phényl-3 butane impur sont :

$E_{15} = 114°$; $n_D^{25} = 1,5345$; $d_{25}^{25} = 1,254.$

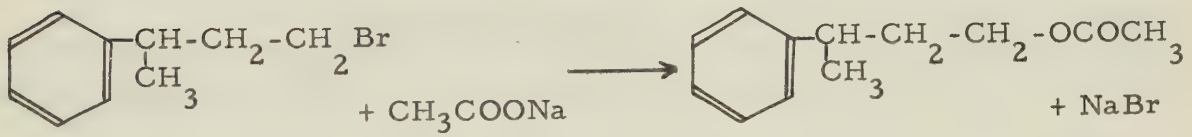
Nous avons fait un nouvel essai d'hydrolyse de l'éthoxy-1 phényl-3 butane par l'acide bromhydrique azéotropique en chauffant le mélange réactionnel pendant 78 h. Nous avons ainsi obtenu un produit ayant les constantes suivantes :

$E_{15} = 114\text{-}115°$; $n_D^{25} = 1,5355$; $d_{25}^{25} = 1,270$

Analyse : $C_{10}H_{13}Br$: Calc. % : Br : 37,49 ; Tr. 37,11

Littérature - (99) $E_{26} = 134\text{-}5°$; $n_D^{25} = 1,5350.$

5° - Obtention de l'acétate du phényl-3 butanol-1



Réactifs - Bromo-1 phényl-3 butane : 48 g
Acétate de sodium : 21 g
Acide acétique : 80 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 50 h. On recueille à la distillation sous 13 mm : 38 g de produit entre 115 et 126°. Les constantes de cette fraction sont les suivantes :

$n_D^{25} = 1,5090$; $d_{25}^{25} = 1,06$

Ces valeurs, ainsi que la recherche du brome après minéralisation, montrent qu'il reste une quantité importante de bromo-1 phényl-3 butane non transformé en acétate. La fraction de 38 g est reprise à l'acétate d'argent en présence d'acide acétique.

Réactifs - Bromo-1 phényl-3 butane
Acétate du phényl-3 butanol : 38 g
Acétate d'argent : 33 g
Acide acétique : 300 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux 1 heure. On recueille à la distillation sous 13 mm : 28 g de produit entre 125 et 128°.

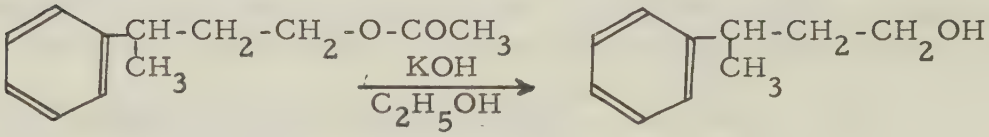
Rendement : 64,6 %

Acétate du phényl-3 butanol-1

$E_{13} = 126°$; $n_D^{25} = 1,4938$; $n_D^{20} = 1,4950$; $d_{25}^{25} = 1,003.$

Littérature - (-100) E_{11} = 123° ; n_D^{20} = 1,4965 ; d^{20} = 0,9958

6 - Saponification de l'acétate du phényl-3 butanol-1



Réactifs - Acétate du phényl-3 butanol-1 : 27 g
Potasse : 15 g
Alcool éthylique : 100 ml

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux pendant 6 heures. On recueille à la distillation sous 14 mm : 18 g de produit à 124-124,5°.
Rendement : 85,3 %

Phényl-3 butanol-1

E_{14} = 124° ; n_D^{25} = 1,5182 ; d_{25}^{25} = 0,986.

Littérature - (10) E_{13} = 121-3° ; n_D^{25} = 1,5165.

(6) E_2 = 96-96,5° ; n_D^{20} 1,5194 ; d_4^{20} = 0,9859.

CONCLUSION

Comme dans la série des arylcyclohexènes, la condensation de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les hydrocarbures styroléniques catalysée par le chlorure de zinc conduit à des éthers-oxydes δ -chlorés par fixation du chlore sur le carbone le plus substitué participant à la liaison éthylénique et fixation du radical $-CH_2-O-C_2H_5$ sur l'autre carbone de la double liaison.

La déchlorhydratation puis l'hydrogénation de ces éthers-oxydes δ-chlorés permettent de préparer des éthers-oxydes δ -arylés.

La fonction éther-oxyde de ces composés est hydrolysée par l'acide bromhydrique azéotropique. Les bromures ainsi obtenus peuvent être transformés en alcools primaires β -arylaliphatiques.

CONCLUSION GENERALE

L'action des éthers-oxydes α-halogénés sur les hydrocarbures éthyléniques donne des éthers-oxydes ϑ-halogénés. Nous avons généralisé cette réaction aux arylcyclohexènes d'une part et aux hydrocarbures styroléniques d'autre part, en les condensant sur l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle en présence de chlorure de zinc.

1° - Dans la série des arylcyclohexènes, il n'est pas possible d'isoler les éthers-oxydes ϑ-chlorés, par suite de leur déchlorhydratation sous l'influence de la chaleur.

L'action des réactifs alcalins sur ceux-ci conduit à des éthers-oxydes ϑ-éthyléniques. Des considérations stéréochimiques permettent de rejeter la possibilité d'une déchlorhydratation avec formation d'un éther-oxyde β-éthylénique.

Par hydrogénation catalytique les éthers-oxydes ϑ-éthyléniques conduisent aux éthers-oxydes saturés correspondants.

L'action du mélange de Bradsher permet d'hydrolyser la fonction éther-oxyde, conduisant à des acétates d'alcools hexahydrobenzyliques.

La saponification de ces acétates se fait facilement et donne les alcools correspondants.

Enfin, l'étude de la déshydratation des alcools aryl-2 hexahydrobenzyliques ainsi obtenus montre qu'il se forme des aryl-2 méthyl-1 cyclohexènes et non des hexahydrofluorènes.

2° - Dans la série des hydrocarbures styroléniques, nous avons isolé l'éther-oxyde ϑ-chloré obtenu par condensation de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur le styrène, par contre, celui provenant de l'action de C_2H_5-O-CH_2Cl sur l'α-méthylstyrène se déchlorhydrate sous l'influence de la chaleur.

Ces condensations nous ont permis de synthétiser d'une part le phényl-3 propanol-1 à partir du styrène et d'autre part, le phényl-3 butanol-1 à partir de l'α-méthylstyrène.

COMPOSES NOUVEAUX	FORMULES BRUTES	
ETHERS-OXYDES		
Ethoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexane	$C_{15}H_{22}O$	
Ethoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexane		$C_{16}H_{24}O$
Ethoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane	$C_{16}H_{24}O$	
Ethoxyméthyl-2 méthyl-4 phényl-1 cyclohexane		$C_{16}H_{24}O$
Ethoxy-1 phényl-3 butane	$C_{12}H_{18}O$	
ETHER-OXYDE δ -CHLORE		
Chloro-1 éthoxy-3 phényl-1 propane	$C_{11}H_{15}ClO$	
ETHERS-OXYDES δ -ETHYLENIQUES		
Ethoxyméthyl-1 phényl-2 cyclohexène-2	$C_{15}H_{20}O$	
Ethoxyméthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-2		$C_{16}H_{22}O$
Ethoxyméthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexène-2	$C_{16}H_{22}O$	
Ethoxyméthyl-1 méthyl-5 phényl-2 cyclohexène-2		$C_{16}H_{22}O$
ACETATES		
de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique	$C_{15}H_{20}O_2$	
de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique		$C_{16}H_{22}O_2$
de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique	$C_{16}H_{22}O_2$	
de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique		$C_{16}H_{22}O_2$
ALCOOLS PRIMAIRES		
Alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique	$C_{14}H_{20}O$	
Alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique		$C_{14}H_{20}O$
Alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique	$C_{14}H_{20}O$	
ALCOOL TERTIAIRE		
Méthyl-2 paratolyl-1 cyclohexanol-1	$C_{14}H_{20}O$	
CYCLOHEXENES		
Méthyl-1 paratolyl-2 cyclohexène-1 (?)	$C_{14}H_{18}$	
Méthyl-2 ou (-6) paratolyl-1 cyclohexène-1		$C_{14}H_{18}$
Diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexène-1 (?)	$C_{14}H_{18}$	
CYCLOHEXANES		
Méthyl-1 orthotolyl-2 cyclohexane	$C_{14}H_{20}$	
Diméthyl-2, 4 phényl-1 cyclohexane		$C_{14}H_{20}$

Eb/mm	F	d_{25}^{25}	n_D^{25}	Pages
95°/1		0, 987	1, 5158	45
116°/2		0, 976	1, 5190	48
100-1°/1		0, 975	1, 5195	50
110-. 1°/2		0, 954	1, 5090	52
103/14		0, 917	1, 4852	107
123-4°/13		1, 042	1, 5052	101
106-7°/2		1, 010	1, 5370	32
120°/2		0, 988	1, 5382	33
105-6°/1		0, 983	1, 5250	34
113°/2		0, 979	1, 5262	35
	59°			46
	46°			49
	86°			51
123-4°/1		1, 050	1, 5180	52
	74-5°			49
	55°			51
128-9°/1			1, 5340	53
136°/8		1, 009	1, 5340	82
95-96°/2		0, 953	1, 5400	81
107-8°/6		0, 958	1, 5454	82
85°/2		0, 946	1, 5360	87
102°/4		0, 947	1, 5300	86
102-4°/6		0, 936	1, 5200	87

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

(1) H.J. PRINS, Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 1919, 22, 51.
(2) E. FOURNEAU. E. BENOIT et R. FIRMENICH, Bull. Soc. chim. 1930, 47, 894.
(3) W.S. EMERSON, J. org. chem., 1945, 10, 464.
(4) R.W. SHORTRIDGE, J. amer. chem. Soc., 1948, 70 I, 873.
(5) K.H. ENGEL, U.S. 2.417.548, 18 Mars 1947.
(6) M.G.J. BEETS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1951, 70, 20.
(7) D.D. COFFMAN et E.L. JENNER, J. amer. chem. Soc., 1954, 76 II, 2685.
(8) J.W. BAKER, J. chem. Soc., 1948, I, 89.
(9) C.C. PRICE, F.L. BENTON et C.J. SCHMIDLE, J. amer. chem. Soc., 1949, 71 II, 2860.
(10) W.S. EMERSON, R.L. HEIDER, R.I. LONGLEY et T.C. SHAFER, J. amer. chem. Soc., 1950, 72 III, 5314.
(11) M.G.J. BEETS et H. Van ESSEN, Chem. and Ind., 1956, 716.
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1957, 76, 1009
(12) N.O. BRACE, J. amer. chem. Soc., 1955, 77 III, 4666.
(13) M.G.J. BEETS et H. Van ESSEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1951, 70, 25.
(14) E.A. DRUKKER et M.G.J. BEETS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1951, 70, 29.
(15) M.G.J. BEETS et E.A. DRUKKER, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1953, 72, 729.
(16) H.J. PRINS, J. chem. Soc., 1920, 118 I, 42.
(17) M.G.J. BEETS et H. Van ESSEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1955, 74, 98.
(18) F.W. BRUGMAN et J.F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1955, 74, 209.
(19) H. ROBERT, Thèse Lyon, 10 Octobre 1959.
(20) L.A. MIKESKA et A. ARUNDALE, U.S. 2.356.683., 22 Août 1944.
(21) Mme MOUSSERON-CANET, Bull. Soc. chim., 1954, 21, 286.
(22) A.T. BLOMQUIST et J. WOLINSKY, J. amer. chem. Soc., 1957, 79 (4), 6025.
(23) A.T. BLOMQUIST, J. VERDOL, C.L. ADAMI, J. WOLINSKY et D.D. PHILLIPS, J. amer. chem. Soc., 1957, 79 (3), 4976.
(24) A.T. BLOMQUIST, M. PASSER, C.S. SHOLLENBERGER et J. WOLINSKY, J. amer. chem. Soc., 1957, 79 (3), 4972.
(25) C.D. NENITZESCU et V. PRZEMETZKY, Ber., 1941, 74 B, 676.
(26) Société des Usines Chimiques RHONE-POULENC F. 717.912, 12 Sept. 1930.
(27) J. MATTI, Bull. Soc. chim., 1932, 51, 974.
(28) S. OLSEN et H. PADBERG, Z. Naturforsch, 1946, 1, 448.
S. OLSEN, Z. Naturforsch, 1946, 1, 671.
S. OLSEN, Angew. Chem., 1947, 59, 32.
(29) V. FRANZEN et H. KRAUCH, Chem. Ztg., 1955, 79, 335.
(30) E.E. SMISSMAN et R.A. MODE, J. amer. chem. Soc., 1957, 79 (3), 3447.

(31) M. PEZOLD et R. L. SHRINER, J. amer. chem. Soc., 1932, 54, 4707.
(32) P. SABATIER et A. MAILHE, C. R. Acad. Sci., 1904, 138, 1321.
(a) Bull. Soc. chim., 1905, 33, 76
(b) Ann. Chim., 1907, 10, 548
(33) M. TIFFENEAU et M. PORCHER, Bull. Soc. chim., 1922, 31, 328.
(34) M. Le BRAZIDEC, Bull. Soc. chim., 1915, 17, 101.
(35) E. BAUER, Ann. Chim., 1914, 1, 384.
(36) I. A. GOODMAN et P. H. WISE, J. amer. chem. Soc., 1950, 72, (2), 3076.
(37) P. SABATIER et A. MAILHE, C. R. Acad. Sci., 1906, 142, 438.
(38) M. C. F. FRIEDEL, Bull. Soc. chim., 1877, 28, 171.
(39) C. KLEBER, Ann., 1888, 246, 97.
(40) N. D. SCOTT, B. P. 432.520 4 février 1935 ; C. A. 1935, 29, 4374.
U. S. P. 2.024.749, 17 décembre 1935, C. A., 1936, 30, 1067.
(41) F. STRAUS et W. THIEL, Ann., 1936, 525, 151.
(42) F. STRAUS, B. 446.041, 23 Avril 1936 ; C. A. 30, 6760.
(43) F. STRAUS, Ger., 647.192, 12 Juillet 1937 ; C. A., 31, 7066.
(44) ALAIS, FROGES et CAMARQUE, F. P. 967.993, 16 Novembre 1950
C. A., 1952, 46, 11226.
(45) E. L. MARTIN, U. S. P. 2.143.021, 10 Janvier 1939, C. A., 1939, 33, 2907.
(46) B. F. PISHNAMAZZADE, Akad. Nauk Gruzin S. S. R., 1956, 12, 259.
(47) I. G. Farben Industrie A. G., F. 788.341, 8 Octobre 1935.
C. A., 1936, 30, 1387.
B. P. 446.222, 27 Avril 1936 ; C. A., 1936, 30, 6760.
(48) F. STRAUS, Ger. 671.063, 31 Janvier 1939 ; C. A. 33, 3390.
(49) W. S. EMERSON, G. F. DEEBEL et R. J. LONGLEY, J. org. chem., 1949, 14, 696.
(50) A. N. PUDOVICK, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., 1946, 427.
A. N. PUDOVICK, V. I. NIKITINA et S. Kh. AIGISTOVA,
J. Gen. Chem. URSS, 1949, 19, 279 ; C. A. 43, 6568.
A. N. PUDOVICK, J. gen. chem. U. R. S. S., 1952; 22, 773 ; C. A. 47, 3222.
(51) L. H. AMUNDSEN et W. F. BRILL, J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1834.
(52) C. D. HURD, U. S. 2.805.259, 3 Septembre 1957 ; C. A., 1958, 2054c.
C. D. HURD, L. G. GINGER, L. L. GERSHBEIN et W. A. YARNALL,
J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 5128.
(53) H. B. DYKSTRA, J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 1747.
(54) P. BOISDE, Thèse Lyon, 22 Juin 1955.
(55) J. MATHIEU et A. ALLAIS "Principes de synthèse organique" Masson et Cie - Ed. Paris 1957.
(56) BLUMENFELD, Ber., 1941, 74, 524.
(57) C. BUCHANAN et A. C. RITCHIE, J. chem. Soc., 1954, 4, 4523-8.
(58) O. WALLACH, Ber., 1896, 29, 2962.
(59) O. WALLACH, Ann. Chem., 1899, 305, 261.
(60) D. VORLANDER et C. SIEBERT, Ber., 1906, 39, 1030.
(61) E. P. KOHLER, Amer. chem. J., 1908, 40, 217.
(62) A. OREKHOV et M. TIFFENEAU, Bull. Soc. chim., 1922, 31, 253.
(63) M. T. BOGERT et D. DAVIDSON, J. amer. chem. Soc., 1934, 56 I, 185.
(64) D. PRICE, M. T. BOGERT et D. DAVIDSON, J. org. Chem., 1938, 2, 540-5.
(65) M. T. BOGERT, D. DAVIDSON et R. O. ROBBIN, J. amer. chem. Soc., 1934, 56 I, 248.

(66) M.T. BOGERT, D. DAVIDSON et P.M. APFELBAUM, J;amer. chem. Soc., 1934, 56 I, 959.
(67) M.T. BOGERT, D. DAVIDSON et R.O. ROBBIN, J. amer. chem. Soc., 1935, 57 I, 151.
(68) J. COLONGE et L. PICHAT, C.R. Acad. Sci., 226, 673-5.
(69) J. COLONGE et G. WEINSTEIN, Bull. Soc. chim., 1952, 462.
(70) J.C. BARDHAN et S.C. SENGUPTA, J. chem. Soc., 1932, II, 2520.
(71) J.C. BARDHAN et S.C. SENGUPTA, J. chem. Soc., 1932, II, 2798.
(72) M.T. BOGERT, Science, 1933, 77, 289.
(73) M.T. BOGERT, J. org. chem., 1936, I, 288.
(74) J.W. COOK et C.L. HEWETT, J. chem. Soc., 1933, 2, 1098.
(75) G.A.R. KON, J. chem. Soc., 1933, 2, 1081.
(76) H. ADKINS et G.F. HAGER, J. amer. chem. Soc., 1949, 71, (3), 2965.
(77) C.K. BRADSHER et L.J. WISSOW, J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2149
(78) J.W. COOK et C.L. HEWETT, J. chem. Soc., 1936, I, 62-71.
(79) J.C. BARDHAN et R.C. BANERJEE, J. chem. Soc., 1956, 2, 1809.
(80) R.A. BARNES, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, (2) 3007-8.
(81) H. DAUNIS, Thèse Lyon 26 Juin 1961.
(82) H. WALDMANN et H. SCHUBERT, Chem. Ber., 1951, 84, 139-44.
(83) J. GARACH, Groupement français de développement des recherches aéronautiques, 1946, 61, 27. C.A. 1949, 2175 b.
(84) W.F. SHORT, H. STROMBERG et A.E. WILES, J. chem. Soc., 1936, I, 319.
(85) R.B. CARLIN et H.P. LANDERL, J. amer. chem. Soc., 1953, 75, (3), 3969.
(86) J. DOEUVRE, Bull. Soc. chim., 1929, 45, 140.
(87) Y.R. NAVES, Helv. chim. Acta, 1949, 32, (1) 1154.
(88) S.I. SERGIEVSKAYA, J. Russ. Phys. chem. Soc., 1930, 62, 2187.
(89) N.G. SIDOROVA et I.P. TSUKERVANIK, J. gen. Chem. USSR, 1940, 10, 2073.
(90) M. MURAT, Ann. chim., 1909, 16 (8), 120.
(91) L. SUMMERS et M.L. LARSON, J. amer. chem. Soc., 1952, 74, 4498.
(92) A.A. NOYES, Amer. chem. J., 1897, 19, 777.
(93) D. PERLMAN, D. DAVIDSON et M.T. BOGERT, J. org. Chem., 1936, 1, 300.
(94) M. SERVIGNE et E. SZARVASI, U.S., 2.843.607, 15 Juillet 1958. CA. 1958, 20197c.
(95) W. GERRARD et K.D. KILBURN, Research Correspondence (London) 1954, 7, S-57-9. ; C.A. 1955, 13143 c.
(96) L. PALFRAY, S. SABETAY et B. GAUTHIER, C.R. Acad. Sci., 1944, 218, 555.
(97) S. SEARLES, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2313.
(98) V.I. PANSEVICH-KOLYADA, J. gen. Chem., 1951, 21, 494-8 C.A., 1951, 8465 g.
(99) E.L. ELIEL, P.H. WILKEN et F.T. FANG, J. org. chem., 1957, 22, 231.
(100) I.V. TERENT'EVA et I.P. TSUKERVANIK, Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1952, 86, 555 ; C.A., 1954, 614 i.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION
BIBLIOGRAPHIE : 3
A - CONDENSATION DES ALDEHYDES SUR LES ARYLOLEFINES 5
1 - Styrène 5
2 - α-méthylstyrène 6
3 - autres composés 8
B - CONDENSATION DES ALDEHYDES SUR LES CYCLOHEXENES 9

PREMIERE PARTIE
CONDENSATION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE ET DE CHLOROMETHYLE SUR LES ARYLCYCLOHEXENES 15

Chapitre I - Obtention des matières premières 17

Chapitre II - Condensation de l'éther-oxyde d'éthyle et de chlorométhyle sur les arylcyclohexènes 21

I - Partie théorique 21
II - Partie expérimentale 30
A - Conditions et mode opératoire de la condensation et de la déchlorhydratation 30
B - Résultats obtenus :
- avec le phényl-1 cyclohexène-1 31
- avec le paratolyl-1 cyclohexène-1 32
- avec l'orthotolyl-1 cyclohexène-1 33
- avec le méthyl-4 phényl-1 cyclohexène-1 34

Chapitre III - Obtention des alcools β -arylhexahydrobenzyliques 37

I - Partie théorique 37
II - Partie expérimentale 44
A - Modes opératoires 44
B - Résultats 45

Page

Chapitre IV - Déshydratation des alcools aryl-2 hexahydrobenzyliques 55
I - Bibliographie 55
II - Partie théorique 58
1° - Etude de la déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique 58
2° - Etude de la déshydratation de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique 67
3° - Etude de la déshydratation de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique 69
4° - Etude de la déshydratation de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique 71

III - Partie expérimentale
Modes opératoires 73
Résultats 75

A - Déshydratation de l'alcool phényl-2 hexahydrobenzylique 75
B - Déshydratation de l'alcool paratolyl-2 hexahydrobenzylique 80
C - Déshydratation de l'alcool orthotolyl-2 hexahydrobenzylique 84
D - Déshydratation de l'alcool méthyl-5 phényl-2 hexahydrobenzylique 86

Conclusion 89

DEUXIEME PARTIE

ACTION DE L'ETHER-OXYDE D'ETHYLE ET DE CHLOROMETHYLE SUR LES HYDROCARBURES STYROLENIQUES 91
Partie théorique 93
Partie expérimentale 99
A - Modes opératoires 99
B - Résultats 101
1°- A partir du styrène 101
2° - A partir de l'α -méthylstyrène 104
Conclusion 109

CONCLUSIONS GENERALES 111
LISTE DES COMPOSES NOUVEAUX 112
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 115

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté.

"Influence de quelques facteurs conformationnels en séries cyclohexanique et cyclohexénique".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE
J. CHOPIN
J. DREUX

Vu et approuvé :
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Pour le Doyen,
l'Assesseur :
Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 23 Juin 1961

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS